

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-237243

(43)Date of publication of application : 31.08.2001

(51)Int.Cl.

H01L 21/318  
 C23C 16/02  
 C23C 16/34  
 H01L 29/78  
 // H01L 27/108  
 H01L 21/8242

(21)Application number : 2000-388529

(71)Applicant : ASM AMERICA INC

(22)Date of filing : 21.12.2000

(72)Inventor : RAAIJMAKERS IVO  
 CHRISTAN J WERUKUHOEN

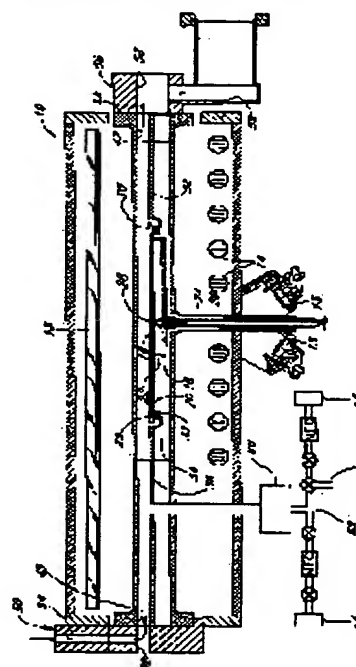
(30)Priority

Priority number : 1999 471761    Priority date : 23.12.1999    Priority country : US

## (54) MANUFACTURING METHOD AND PROCESS OF IN-SITU DIELECTRIC STACK

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide an effective method for forming an dielectric layer with high quality.  
**SOLUTION:** A plurality of sequential processes are carried out in situ-state in a single-wafer processing chamber. The chamber shows a layered gas flow in single pass form for providing safety and clean sequential processing easily. A remote plasma feeding source makes it possible to realize a wide process window and the sequential process at the same temperature. Then, a shifting time for a thermal lamp between the in situ steps can be made short. In an exemplifying processing, extremely thin interface silicon oxide, nitride and/or oxy-nitride material are grown, and then a silicon nitride is stuck in an in-situ state. The cleaning, annealing and electrode attachment are carried out in the in-situ state, so the shifting time can be made short, and the reactive time is not diminished.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号  
特開2001-237243  
(P2001-237243A)

(43)公開日 平成13年8月31日(2001.8.31)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>  
H 0 1 L 21/318

識別記号

F I  
H 0 1 L 21/318

テーマコード(参考)

M  
B  
C

C 2 3 C 16/02  
16/34

C 2 3 C 16/02  
16/34

審査請求 未請求 請求項の数48 OL (全 23 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2000-388529(P2000-388529)

(22)出願日 平成12年12月21日(2000. 12. 21)

(31)優先権主張番号 0 9 / 4 7 1 7 6 1

(32)優先日 平成11年12月23日(1999. 12. 23)

(33)優先権主張国 米国 (U S)

(71)出願人 500019890

エーエスエム アメリカ インコーポレイ  
テッド

アメリカ合衆国 85034-7200 アリゾナ  
州 フィーニックス イースト ユニバー  
シティ ドライブ 3440

(72)発明者 イボ ラーイマカース  
オランダ 372340 ビルスオープン シュ  
ーステイクスウェクス 389

(74)代理人 100065215  
弁理士 三枝 英二 (外8名)

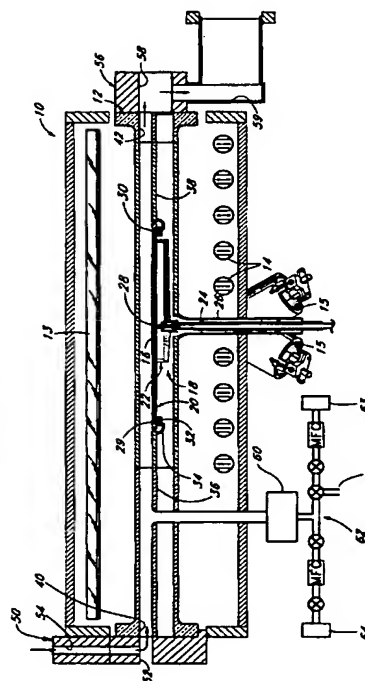
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 インシチュ誘電体スタックの製造方法及びそのプロセス

(57)【要約】

【課題】 高品質の誘電体層を形成する有効な方法を提供すること。

【解決手段】 多数の逐次プロセスは、枚葉式ウェーハ処理チャンバ内でインシチュ (in situ) 状態で実行される。このチャンバは、シングル・パス形式の層状のガス流を示し、安全で清浄な逐次処理を容易にする。さらに、遠隔プラズマ供給源はプロセス・ウィンドウを広げ、等温逐次処理を可能にし、それによって、インシチュステップ間で温度ランプを行うための移行時間が短縮される。例示的なプロセスでは、極めて薄い界面ケイ素酸化物、窒化物、および/または酸窒化物を成長させ、その後、インシチュ状態で窒化ケイ素を付着させる。清浄化、アニール、および電極付着もインシチュ状態で行うことができ、したがって移行時間が短縮されるが、それに伴って反応速度が損なわれることはない。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 集積されたトランジスタ用のゲート誘電体スタックを形成するためのプロセスであって、枚葉式基板処理チャンバ内に、半導体構造を有する基板を装入すること、

前記半導体構造に対して反応性を有する第1のガスにさらすことによって、前記チャンバ内で、前記半導体構造の表面に界面誘電体層を成長させること、および同じチャンバ内で、前記界面誘電体層上に窒化ケイ素層を付着させることを含むプロセス。

【請求項2】 前記窒化ケイ素層を付着させることが化学気相成長を含む請求項1に記載のプロセス。

【請求項3】 前記窒化ケイ素層を付着させることが、励起した窒素種を前記基板に供給することを含む請求項2に記載のプロセス。

【請求項4】 前記界面誘電体層を成長させること、および前記窒化ケイ素層を付着させることが、実質的な等温条件下で行われる請求項1に記載のプロセス。

【請求項5】 界面誘電体を成長させる間、および窒化ケイ素を付着させる間、共に基板温度が約700℃～850℃の間に維持される請求項1に記載のプロセス。

【請求項6】 界面誘電体を成長させる間、および窒化ケイ素を付着させる間、共に基板温度が約750℃～800℃の間に維持される請求項5に記載のプロセス。

【請求項7】 基板温度が約650℃～700℃に維持される請求項1に記載のプロセス。

【請求項8】 前記界面誘電体層を成長させること、および前記窒化ケイ素層を付着させることが、等圧条件下で行われる請求項1に記載のプロセス。

【請求項9】 前記チャンバ内の圧力が、約1 Torr～80 Torrの間に維持される請求項8に記載のプロセス。

【請求項10】 前記界面誘電体層を成長させること、および前記窒化ケイ素層を付着させることが、実質的な等温条件下および実質的な等圧条件下で行われる請求項2に記載のプロセス。

【請求項11】 前記界面誘電体層を成長させることが、熱酸化物を成長させること、および熱酸化物層に窒素を取り込むことを含む請求項1に記載のプロセス。

【請求項12】 前記界面誘電体を成長させる前に、前記半導体構造をインシチュ状態で清浄にすることをさらに含む請求項1に記載のプロセス。

【請求項13】 インシチュ状態で清浄にすることが、前記半導体構造を水素種にさらすことを含む請求項12に記載のプロセス。

【請求項14】 前記水素種が水素ラジカルを含む請求項13に記載のプロセス。

【請求項15】 窒化物層をインシチュ状態でアニールすることをさらに含む請求項1に記載のプロセス。

【請求項16】 集積されたトランジスタ用のゲート誘

電体スタックを形成するプロセスであって、枚葉式基板処理チャンバ内で、半導体基板から第1の誘電体層を成長させること、および前記処理チャンバから前記基板を取り出すことなく前記第1の誘電体層上に第2の誘電体層を付着させることを含むプロセス。

【請求項17】 前記第2の誘電体層が、前記第1の誘電体層よりも高い誘電率を有する請求項16に記載のプロセス。

【請求項18】 前記第1の誘電体層を成長させることが、前記半導体基板を熱によって酸化することを含む請求項16に記載のプロセス。

【請求項19】 前記第1の誘電体層を成長させることが、励起した酸素種を流すことを含む請求項18に記載のプロセス。

【請求項20】 前記第2の誘電体層を付着させることが、化学気相成長を含む請求項18に記載のプロセス。

【請求項21】 前記第2の誘電体層が窒化ケイ素を含む請求項20に記載のプロセス。

【請求項22】 前記第2の誘電体層を付着させることが、励起した窒素種を流すことを含む請求項20に記載のプロセス。

【請求項23】 前記第2の誘電体層を付着させることが、熱酸化中と同じ温度に基板を維持しながらシランおよびアンモニアを流すことを含む請求項20に記載のプロセス。

【請求項24】 前記第2の誘電体層が、前記第1の誘電体層上に直接付着される請求項16に記載のプロセス。

【請求項25】 前記第2の誘電体層を付着させる前に、前記第1の誘電体層を窒化することをさらに含む請求項16に記載のプロセス。

【請求項26】 前記第1の誘電体層を窒化することが、前記第1の誘電体層を励起した窒素種にさらすことを含む請求項25に記載のプロセス。

【請求項27】 半導体基板上に集積されたトランジスタ・ゲートを形成する方法であって、第1の温度で前記基板から酸化物層を成長させること、および前記第1の温度の約±50℃以内の第2の温度で前記酸化物層上に窒化ケイ素層を付着させることを含む方法。

【請求項28】 前記第2の温度が前記第1の温度の約±10℃以内である請求項27に記載の方法。

【請求項29】 前記酸化物を成長させること、および前記窒化ケイ素層を付着させることが、枚葉式基板処理チャンバ内で、前記チャンバから前記基板を取り出すことなくインシチュ状態で行われる請求項28に記載の方法。

【請求項30】 前記窒化ケイ素層上に、多結晶シリコン層を直接インシチュ状態で付着させることをさらに含む請求項29に記載の方法。

【請求項31】 多結晶シリコン層を付着させることが、前記第2の温度の約±50℃以内の第3の温度に前記基板を維持することを含む請求項30に記載の方法。

【請求項32】 窒化ケイ素層を付着させることが、離して励起させた窒素種を前記基板に供給することを含む請求項31に記載の方法。

【請求項33】 多結晶シリコン層がゲルマニウムを含む請求項30に記載の方法。

【請求項34】 多結晶シリコン膜のゲルマニウム含有量が、約10%～60%の間である請求項33に記載の方法。

【請求項35】 前記窒化ケイ素層を付着させる前に窒化を行うことをさらに含む請求項27に記載の方法。

【請求項36】 前記窒化が酸化物層を成長させる前に行われる請求項35に記載の方法。

【請求項37】 集積回路を部分的に製作するため、枚葉式チャンバ内で順次処理する方法であって、複数の処理ステップと、前記チャンバ内の基板上で前記複数のステップを実行する順序とを選択すること、前記複数のステップの中からの基本プロセス用の温度を

選択すること、前記チャンバ内に基板を装入すること、前記基板上で前記基本プロセスを実行すること、およびプラズマを離して発生させ、前記複数のステップのうち、前記選択された順序での基本プロセスの直前または直後の少なくとも1つのステップ中、励起した化学種を前記基板に供給することを含む方法。

【請求項38】 前記基本プロセスが多結晶シリコン層を付着させること含み、前記複数のステップが、半導体構造から酸化物を成長させること、および前記酸化物上に第2の誘電体層を付着させることをさらに含む請求項37に記載の方法。

【請求項39】 多結晶シリコンを付着させること、酸化物を成長させること、および第2の誘電体層を付着させることのそれぞれが、互いの約±50℃以内で実行される請求項38に記載の方法。

【請求項40】 多結晶シリコンを付着させることが、前記多結晶シリコン層にゲルマニウムをドーピングすることを含む請求項38に記載の方法。

【請求項41】 励起した化学種が、複数のステップのうち少なくとも1つのステップに関するプロセス・ウィンドウを広げ、前記複数のステップのうち少なくとも1つのステップが、励起した化学種を用いない複数のステップのうち少なくとも1つのステップよりも基本プロセス温度に近い温度で実行される請求項37に記載の方法。

【請求項42】 複数のインシチュ集積回路製作ステップを実行するためのプロセスであって、プロセス・チャンバ内に基板を取り付けること、第1の基板処理ステップで、前記取り付けられた基板

に、離して発生させたプラズマ生成物を供給し、前記第1のステップを第1の温度で実行すること、および前記チャンバから基板を取り出すことなく、かつ離して発生させたプラズマ生成物を用いることなく、前記第1の温度の約±50℃以内の第2の温度で第2の基板処理ステップを実行することを含むプロセス。

【請求項43】 前記離して発生させたプラズマ生成物が、酸素ラジカルと窒素ラジカルの少なくとも一方を含む請求項42に記載のプロセス。

【請求項44】 前記第1の基板処理ステップが窒化ケイ素を付着させることを含み、前記第2の基板処理ステップが化学気相成長によって多結晶シリコンまたはシリコン・ゲルマニウムを付着させることを含む請求項43に記載のプロセス。

【請求項45】 前記第1の基板処理ステップが酸化物を成長させることを含み、前記第2の基板処理ステップが化学気相成長によって窒化ケイ素を付着させることを含む請求項42に記載のプロセス。

【請求項46】 前記離して発生させたプラズマ生成物が、酸素ラジカルと窒素ラジカルの少なくとも一方を含む請求項45に記載のプロセス。

【請求項47】 前記第1の基板処理ステップが前記第2の基板処理ステップの前に実行される請求項42に記載のプロセス。

【請求項48】 前記第2の基板処理ステップが前記第1の基板処理ステップのすぐ後に続く請求項47に記載のプロセス。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、一般に、集積回路内に誘電体スタックを形成するための方法およびそのプロセスに関し、詳細には、誘電体スタックを形成する際のインシチュ(in situ)処理に関する。

【0002】

【従来の技術】従来から、半導体基板上の集積回路など非常に微細な寸法の構造を作り出すために、反応器と呼ばれる高温炉が使用されている。反応チャンバ内のウェーハ支持体上には、シリコン・ウェーハなど、1枚または複数の基板を配置する。ウェーハと支持体の両方を所望の温度に加熱する。典型的なウェーハ処理ステップでは、加熱したウェーハ上に反応ガスを通し、ウェーハ上に薄層を化学気相成長(CVD)させる。得られる層を確実に高品質にするために、様々なプロセス条件、特に温度の均一性と反応ガスの分布を注意深く制御しなければならない。

【0003】開始時の基板およびその後形成される層は、付着、ドーピング、フォトリソグラフィ、およびエッチングという一連のステップを通して集積回路へと変わるが、このとき単一の基板は、ウェーハのサイズおよび回路の複雑さに応じて何十から何千の、または何百万

もの集積デバイスを生成する。

【0004】半導体工業では、多数のウェーハの同時処理が可能になるように従来からバッチ式処理装置が使用されており、その結果、ウェーハ当たりの処理時間およびコストが節約される。しかし、小型化とそれに伴う回路密度の向上によって、半導体処理の際の不完全さに対する許容範囲が狭められてきた。したがって、付着条件の制御を改善するために、枚葉式ウェーハ処理反応器が開発されている。

【0005】枚葉式ウェーハ処理によって、プロセス・パラメータの中でもとりわけウェーハ全面にわたる温度とガス流の分布が著しく改善された。しかしプロセス制御に優れている代わりに、処理時間は、バッチ式システムよりもさらにクリティカルなものとなった。処理時間に加えられるどのようなわずかな「時間」でも、同じ枚葉式処理チャンバ内で逐次1枚ずつ処理されるウェーハの数の分だけ乗ぜられたものとなるはずである。より大きいウェーハ（例えば200mm～300mmのウェーハ）になると、単一のウェーハ上により多くのチップを実装することによってスループットが改善されるが、各ウェーハにかかる費用が増加するので、それに相応して歩留りに関する許容度が低下する。逆に、ウェーハのスループットおよび／または歩留りのどのような改善によっても、製作コストを大幅に節約することができるようになる。

【0006】プロセス制御が特にクリティカルな一領域は、トランジスタのゲート誘電体の製作である。半導体の設計は、これまで以上に高速の、より効率的な回路を求め、各製品世代ごとに縮小し続けている。トランジスタのスイッチング時間は、より高速の回路動作を求めるに際して大きな役割を果たしている。スイッチング時間は、トランジスタのチャネル長を短くすることによって短縮することができる。トランジスタの性能を最大限に向上させるため、垂直方向の寸法は、水平方向の寸法と共に変更するべきである。それに応じて有効なゲート誘電体の厚さ、接合深さなどは、後世の集積回路では全て減少することになる。

【0007】従来のゲート誘電体は、高品質の二酸化ケイ素で形成され、一般に「ゲート酸化物」層と呼ばれる。しかし、超薄型ゲート酸化物（例えば5nm未満）は、ピンホール、電荷捕獲状態、ホット・キャリア注入効果が生じ易いという性質を含む、欠陥密度の高い状態を示すことが見出された。このように欠陥密度が高いと、ゲート誘電体内に漏れ電流が生じ、デバイスの早期絶縁破壊につながって、ゲート・スペーシングが0.25μm未満の回路設計、すなわちサブクウォーターミクロン・テクノロジー(sub-quarter-micron technology)を受け入れることができない。

【0008】欠陥密度を制御するために、実験室条件下

でのケアを使用することができるが、このような制御は、商用量の製作条件下で実現するのが困難である。さらに、酸化物の整合性が完全に維持されるとしても、量子機械的效果によってゲート酸化物のスケーリングには基本的な制限が加えられる。電界が強いと、ファウラー・ノルドハイム(Fowler-Nordheim)トンネルよりも、直接的なトンネルが主に生じ、これが、主として酸化物のスケーリング限界を決定する。これらのスケーリング限界は、論理回路の場合約2nmと推定され、ダイナミックRAM(DRAM)回路内の、よりリークに敏感なメモリ・アレイの場合は約3nmと推定される。例えばHu他の、「Thin Gate Oxides Promise High Reliability」、SEMICONDUCTOR INTERNATIONAL(1998年、7月)、pp. 215～222を参照されたい。

【0009】理論的には、より高い誘電率の材料をゲート誘電体に組み入れることによって、デバイスに対してさらにスケーリングを行う道が開かれる。誘電率がより高いので、例えば窒化ケイ素層は、より薄い二酸化ケイ素層と同じ容量を示すことができ、したがって、トンネルによって制限される挙動を示すことなく、より厚さの薄い等価な酸化物を実現することができる。窒化ケイ素の別の利点は、その拡散バリア特性であり、ホウ素の浸透が妨げられる。

【0010】一方、窒化ケイ素は、界面捕獲状態など、酸化物に比べてより高い欠陥密度を示すことが見出された。酸化物および窒化物の個々の欠点に対する1つの解決策とは、ハイブリッド層を生成することである。酸窒化ケイ素誘電体層を形成するために酸化物に窒素を組み入れると、ゲート誘電体の品質が改善されることを見出された。例えばLeonarduzzi & Kwongの、「Improving Performance with Oxynitride Gate Dielectrics」、SEMICONDUCTOR INTERNATIONAL(1998年、7月)、pp. 225～230を参照されたい。しかしこの解決策によれば誘電特性が損なわれるようになり、全てが窒化ケイ素であるゲート誘電体に比べてより低い有効誘電率を示す。

【0011】しかし、薄い酸化物層上に窒化ケイ素を形成することによって、ゲート誘電体の等価な酸化物の全体的な厚さが相当に薄くなった状態で、欠陥密度が減少することが見出された。例えば、Kim他の「Ultra Thin (<3nm) High Quality Nitride/Oxide Stack Gated Dielectrics Fabricated by In-Situ Rapid Thermal Processing」、IEDM 97(1997)、pp. 463～466を参照されたい。

【0012】窒化物／酸化物二重層および酸窒化物ゲート誘電体構造は理論的な研究において有望であることが証明されたが、商用として実行可能なプロセス・フローに組み込むことはより困難であった。従来の処理技術では、超薄型ゲート誘電体に必要とされる高品質の欠陥のない層を、依然として満足のいくように許容される歩留りで実現しなければならない。さらに、ゲート誘電体スタックを形成するための多数の処理ステップの複雑さが増すと、ウェーハのスループットが著しく低下し、それによって製作コストが増加する。

【0013】同様の集積およびコスト問題が、高品質の薄い誘電体層が望まれる別の領域にも影響を及ぼしている。メモリ・アレイ中に集積されたキャパシタは、適正なデータ記憶および検索のために、ある一定の最小限の容量を示さなければならない。集積回路の世代が進むたびにメモリ・セル当たりのチップ面積または「フットプリント (footprint)」が縮小するにつれ、フットプリントの単位当たりの必要とされる容量が増大した。所与のセルのフットプリントに関するキャパシタの電極表面積を増大させることによって容量を増大させるため、多くの複雑なフォールディング構造が提案された。しばしばこれらの構造は極めて複雑な製作ステップを必要とし、処理コストがかなり増大する。

【0014】所与のメモリ・セル空間に関する容量を増大させるその他の努力は、高誘電率 ( $k$  の値が高い材料 (high  $k$  materials)) を特徴とする材料の使用に対して集中的になされてきた。チタン酸バリウムストロンチウム (BST) やタンタル酸ストロンチウムビスマス (SBT)、酸化タンタル ( $Ta_2O_5$ ) などの、ある一定の金属酸化物は、高誘電率 ( $k$ ) を示し、したがって容量が増大するという望みがある。しかし、高誘電率材料は相対的に不安定であり、欠陥密度が高くなる傾向があり、従来の電極上の自然酸化膜と組み合わせた高誘電率材料の利益が減少するので、このような材料を現行のプロセス・フローに組み込むことは非常に難しい問題であった。

【0015】

【発明が解決しようとする課題】したがって、高品質の誘電体層を形成する有効な方法が必要である。望ましくはこのような方法は、枚葉式処理システムおよびサブクウォータミクロン・テクノロジーに適合し、従来の技法に比べてより高い歩留りおよびスループットを示すべきである。

【0016】

【課題を解決するための手段】本発明の一態様によれば、集積されたトランジスタにゲート誘電体スタックを形成するための方法が提供される。この方法は、半導体構造を有する基板を枚葉式基板処理チャンバ内に装入することを含む。チャンバ内では、この半導体構造と反応する第1のガスにさらすことによって、半導体構造の表

面に第1の酸化物層を成長させる。同じチャンバ内で、熱酸化物層上に窒化ケイ素層を付着させる。

【0017】本発明の別の態様によれば、集積されたトランジスタ用にゲート誘電体スタックを形成するための方法が提供される。枚葉式基板処理チャンバ内で、半導体基板から第1の誘電体層を成長させる。処理チャンバから基板を取り出さずに、この第1の誘電体層上に第2の誘電体層を付着させる。

【0018】本発明の別の態様によれば、半導体基板上に集積されたトランジスタ・ゲートを形成するための方法が記述される。この方法は、第1の温度で基板から酸化物層を成長させることを含む。次いで第2の温度で酸化物層上に窒化ケイ素層を付着させるが、この第2の温度は第1の温度の約±50℃の範囲内である。

【0019】本発明の別の態様によれば、集積回路を部分的に製作するために、枚葉式チャンバ内で順次処理するための方法が提供される。この方法は、複数の処理ステップと、この複数のステップを同じチャンバ内で基板上で実行する順序を選択することを含む。温度は、複数のステップの中からの基本プロセスに関して選択される。基板は、1枚がチャンバ内に装入される。基本プロセスは、基板上で実行される。プラズマを離して発生させ、複数のステップのうち、選択された順序の基本プロセスの直前または直後の少なくとも1ステップ中に、励起した化学種を基板に与える。

【0020】本発明の別の態様によれば、複数のインシチュ集積回路製作ステップを実行するための方法が記述される。この方法は、プロセス・チャンバ内に基板を取り付けることを含む。離して発生させたプラズマ生成物は、第1の基板処理ステップで、取り付けられた基板に供給される。第1のステップは第1の温度で実行する。次いで第1の基板処理ステップを、チャンバから基板を取り出さずに、かつプラズマ生成物を離して発生させることなく、第1の温度の約±50℃の範囲内の第2の温度で実行する。

【0021】本発明の、これらおよびその他の態様は、以下の記述および添付図面から、当業者に容易に明らかにされよう。

【0022】

【発明の実施の形態】本発明の好ましい実施形態について以下に図面を参照して説明する。

【0023】以下に詳細に述べるように本発明の開示によれば、集積回路を製作する方法であって、多数の処理ステップをインシチュ状態で、すなわちステップ間でプロセス・チャンバから基板を取り出さずに多数の処理ステップを実行する方法が提供される。本明細書で使用する「インシチュ (in situ)」は、同じプロセス・チャンバ内で行われる逐次的なプロセスを指し、クラスタ・プラットフォーム環境下で多数のチャンバ内で行われる逐次的なプロセスを包含することを意味しない。

一般にインシチュ逐次処理は、処理時間を短縮し、制御されたプロセス・チャンバ環境外の微粒子および酸素にウェーハがさらされるのを最小限に抑えるのに望ましいものである。

【0024】以前述べたように、枚葉式ウェーハ処理は、バッチ式処理システムに比べて基板のスループットの減少をかなり犠牲にすることによって優れたプロセス制御を実現する。一方インシチュ逐次処理は、高純度と厳密なプロセス制御という他ならぬ目的を共に実現する傾向がある。

【0025】従来の動作条件下では、枚葉式基板処理チャンバはプロセス間で規則的に清浄にされ、特に付着ステップの後に清浄にされる。例えばシランの形（例えばシラン、ジクロロシランまたはDCS、トリクロロシランまたはTCS）を含む付着プロセスは、一般にチャンバ表面にかなりの残渣を残す。表面が冷たいと反応物の凝縮を招き、表面が熱いと反応物の分解を引き起こす。どちらの供給源からの残渣もプロセス・チャンバの壁を被覆し、フレーキングおよび不均一処理条件からの微粒子による汚染の原因になる。例えばこの残渣は放射加熱ランプからのエネルギーを吸収し、チャンバ内のヒータ、熱センサ、および構成要素の配置の微妙なバランスを乱す。したがって付着プロセス終了後、チャンバから基板を取り出し、腐食性の蒸気エッチング剤を導入してチャンバ表面を清浄にし、その後、次の基板を装入し、その意図される状態に処理環境を維持する。

【0026】当然ながらこのような強力なエッチング清浄化ステップは、基板がチャンバ内に取り付けられたままの状態では行うことができず、したがってインシチュプロセス・フローのステップ間では行うことができない。基板を取り出すことなくチャンバを多数の製作プロセスにさらすことによって、1つのプロセスからの残渣は次のプロセスまでチャンバ内に残る。さらに、基板とチャンバの両方は、多数の反応物であってそのいくつかは化学的に相互に相容れないものである反応物に、連続してさらされる。第1のプロセスの反応物または副生成物が第2のプロセスの反応物または副生成物に出遭うと、チャンバおよび引き続き処理されるウェーハは、不純物にさらされる可能性がある。さらに、これらの反応によって、ウェーハ全面にわたって温度が均一であるなどの処理条件に悪影響を及ぼす可能性があり、それによって、エッチングであろうと付着であろうと、あるいは単なるアニールであろうと、基板処理の均一性に影響を及ぼす。

【0027】しかし本発明者等は、プロセス条件を適切に制御することによって、インシチュ処理の悪影響が回避できると決定した。以下に開示するプロセスは、汚染、および逐次的なプロセス間での移行時間の両方を最小限に抑え、枚葉式ウェーハ処理に関する歩留りとウェーハのスループットの両方を著しく向上させる。

【0028】反応物の流れを1回通すことにより、開示されるインシチュ逐次処理では層流が特に有利であることが見出された。好ましい反応器について、以下に最初に記述する。

【0029】（好ましい反応器）好ましい実施形態を、枚葉式水平流コールド・ウォール反応器に関して提示するが、本発明のある態様は、その他のタイプの反応器にも利用されることが理解されよう。例示する枚葉式水平流の設計では、反応ガスを滞留時間の短い層流にすることができ、それによって、反応物の互いの相互作用およびチャンバ表面との相互作用を最小限に抑えながら、逐次処理することが容易になる。したがって、他の利点の中でも特にそのような層流によって、互いに反応する可能性がある反応物を逐次流すことが可能になる。回避される反応には、酸素および水素を有する反応物によって生じるような発熱または爆発反応と、微粒子によるチャンバの汚染を生じさせる反応が含まれる。しかし当業者なら、ある逐次プロセスの場合にはこれらの目的を達成するために、十分なパージ時間によって相容れない反応物の除去を可能にすることを条件として、その他の反応器の設計も提供できることを理解するであろう。

【0030】図1は、好ましい実施形態によって構成された石英プロセスまたは反応チャンバ12を含む化学気相成長（CVD）反応器10を示し、そのため本明細書に開示する方法が特に有用なものである。当初は、単一の基板上にケイ素を一度にエピタキシャル付着させるのを最適にするように設計されたが、本発明者等は、優れた処理制御が、いくつかの異なる材料のCVDに対して有用性があることを見出した。さらに、図示する反応器10は、以下に論じる好ましいプロセスの考察から明らかのように、同じチャンバ12内で安全にかつ清浄に、酸化、窒化、および様々なアニール処理ステップを行うことができる。反応器10の基本的な構成は、アリゾナ州フィーニクス（Phoenix）のエーエスエム アメリカインコーポレイテッド（ASM America, Inc.）からEpsilon<sup>®</sup>という商標で市販されているものである。

【0031】チャンバ12の外側には複数の放射加熱源が支持されており、このチャンバ12には、石英チャンバ12の壁に明らかに吸収されることなく熱エネルギーが供給される。好ましい実施形態を、半導体ウェーハを処理するための「コールド・ウォール」CVD反応器に関して記述するが、本明細書に記述する処理方法は、誘導加熱や抵抗加熱で使用されるものなどその他の加熱／冷却システムに関して有用であることが理解されよう。

【0032】図示する放射加熱源は、細長い管タイプの放射加熱要素13である上部加熱アセンブリを含む。上部加熱要素13は、間隔を置いて並列に配置され、また、下に在る反応チャンバ12内の反応ガスの流路と実質的に並行に配置されることが好ましい。下部加熱アセ

ンブリは、反応チャンバ12の下に、同様の細長い管タイプの放射加熱要素14を含んでおり、これは上部加熱要素13を横切るように方向付けられることが好ましい。放射熱の一部は、上部ランプ13の上と下部ランプ14の下にそれぞれ配置されている粗い鏡面反射板（図示せず）によって、チャンバ12内に拡散しながら反射することが望ましい。さらに、複数のスポット・ランプ15によって、一点に集められた熱が基板支持構造（以下に記述する）の下側に供給され、反応チャンバ12の底部を延びる低温支持構造によって生み出されたヒート・シンク効果を弱める。

【0033】細長い管タイプの加熱要素13、14のそれぞれは、ヨウ素などのハロゲン・ガスが入っている、透明な石英外囲器を有する高輝度タングステン・フィラメントランプであることが好ましい。このようなランプは、認め得るほどに吸収することなく反応チャンバ12の壁を通して伝達される、フル・スペクトルの放射熱エネルギーを生成する。半導体処理装置の技術分野で知られているように、様々なランプ13、14、15のパワーは、温度センサにตอบสนองして独立に、またはグループ分けされたゾーン内で制御することができる。

【0034】好ましくはシリコン・ウェーハ16を含む基板は、反応チャンバ12内で基板支持構造18上に支持されている状態が示されている。示される実施形態の基板は単結晶シリコン・ウェーハであるが、「基板」という用語は、その上の層が付着される任意の表面を広く指すと理解されることに留意されたい。さらに、汚染の清浄および予防は、その他の基板上に層を付着させる際にしばしば必要とされるが、この付着には、ガラスまたはその他の基板上に光学的薄膜を付着することを含むがこれに限定されないものである。

【0035】ここに示す支持構造18は、その上にウェーハ16が載る基板ホルダ20と、支持スパイダ22を含む。スパイダ22は、チャンバの下部壁から下がっている管26を通して下方に延びる、シャフト24に取り付けられている。管26は、処理中に流れることができるパージ・ガスまたはスweep・ガスの供給源と連絡し、プロセス・ガスがチャンバ12の下部セクションに逃げないようにすることが好ましい。

【0036】複数の温度センサは、ウェーハ16に近接して位置決めされている。温度センサは、光高温計や熱電対など任意の様々な形をとることができる。温度センサの数および位置は、好ましい温度制御器に関する以下の記述に照らして十分に理解されるように、温度の均一性が高まるように選択される。しかし温度センサは、直接または間接的に、ウェーハに近接する位置の温度を感知することが好ましい。

【0037】ここに示す実施形態で、温度センサは、一次または中央熱電対28を含んだ熱電対を含み、これは任意の適切なやり方でウェーハ・ホルダ20の下に吊る

されている。示される中央熱電対28は、ウェーハ・ホルダ20に近接するスパイダ22を通過する。反応器10はやはりウェーハ16に近接して、前縁または前部熱電対29、後縁または後部熱電対30、および側部熱電対（図示せず）含んだ複数の二次または周辺熱電対をさらに含む。周辺熱電対のそれぞれは、基板ホルダ20およびウェーハ16を取り囲むスリッ・リング32内に收容される。中央熱電対および周辺熱電対のそれぞれは温度制御器に接続され、この制御器が、熱電対の読みに応じて様々な加熱要素13、14、15のパワーを設定する。

【0038】スリッ・リング32は、周辺熱電対を收容する他に高温処理中に放射熱を吸収しかつ放出し、したがって、ウェーハの縁部での熱の損失および吸収が大きくなる傾向を補償するが、この現象は、このような縁部に近い領域での表面積と体積の比が大きくなることが原因で生じることが知られているものである。縁部での損失を最小限に抑えることによって、スリッ・リング32は、ウェーハ16の全面にわたって温度が半径方向に不均一になるという危険性を低下させることができる。スリッ・リング32は、任意の適切な手段によって吊るすことができる。例えば、示されるスリッ・リング32は、前部チャンバ仕切板36および後部チャンバ仕切板38から下げられたエルボ34上に載っている。仕切板36、38は、石英で形成されることが望ましい。いくつかの配置構成では、後部仕切板38を省略することができる。

【0039】示される反応チャンバ12は、反応ガスおよびキャリア・ガスを注入するための入口40を含み、ウェーハ16もその内部を通して受け取ることができる。出口42はチャンバ12の反対側にあり、ウェーハ支持構造18は、入口40と出口42の間に位置決めされる。

【0040】入口構成要素50は、反応チャンバ12に取り付けられて入口40を取り囲むように適合され、その内部を通してウェーハ16を挿入することができる水平方向に細長いスロット52を含む。概して垂直な入口54は、図2に関してより十分に記述されるように、離れた供給源からガスを受け取り、そのガスをスロット52および入口40に伝える。入口54は、ホーキンス（Hawkins）他に発行された米国特許第5,221,556号に記載されているように、または1996年4月25日出願の米国特許出願第08/637,616号の図21～26に関して記述されるように、ガス注入器を含むことができるが、これらの開示を参照により本明細書に組み込む。このような注入器は、枚葉式ウェーハ反応器でのガス流の均一性が最大限になるように設計されている。

【0041】出口構成要素56は、排気用開口58が出口42と整合するように、かつ排気用コンジット59に

つながるように、プロセス・チャンバ12に同様に取り付けられる。コンジット59は、チャンバ12を通してプロセス・ガスを引き出すための適切な真空手段（図示せず）と連絡させることができる。好ましい実施形態では、プロセス・ガスは反応チャンバ12およびダウンストリーム・スクラバ（図示する）を通して引き出される。チャンバ12を通してプロセス・ガスを引き出すのを助け、低圧処理のためにチャンバを真空にするのを助けるために、ポンプまたはファンを含むことが好ましい。

【0042】好ましい反応器10は、励起した化学種の供給源60も含み、これはチャンバ10から上流に位置決めされることが好ましい。示される実施形態の励起種供給源60は、ガス・ライン62に沿ってマグネトロン・パワー発生器およびアプリケーション含んだ遠隔プラズマ発生器を含む。例示的な遠隔プラズマ発生器は、ドイツ、ミュンヘンのラピッドリアクティブラジカルテクノロジーゲーエムベーハー（Rapid Reactive Radicals Technology (R3T) GmbH）からTR-850という商標で市販されている。示される実施形態では、マグネトロンからのマイクロ波エネルギーは、ガス・ライン62に沿ったアプリケーション内を流れるガスと結合する。前駆物質ガス供給源63は、このガスが励起種発生器60に導入されるようにガス・ライン62に結合している。キャリア・ガス供給源64もガス・ライン62に結合している。1つまたは複数の別の分岐ライン65も、追加の反応物用に設けることができる。当技術分野で知られるように、ガス供給源63、64は、反応物種の形および揮発性に応じてガス・タンク、バンプなどを含むことができる。各ガス・ラインには、図示するように別個の質量流量制御器（MFC）および弁を設けることができ、それによって、発生器60に導入され、かつそこから反応チャンバ12内に導入されるキャリア種および反応物種の相対的な量を選択することが可能になる。

【0043】ウェーハは、ピックアップ装置によって、周囲環境から隔離されたハンドリング・チャンバ（図示せず）からスロット52を通して渡されることが好ましい。ハンドリング・チャンバおよび処理チャンバ12は、米国特許第4,828,224号に開示されているタイプのゲート弁（図示せず）によって分離していることが好ましく、この開示を参照により本明細書に組み込む。

【0044】例えば200nmウェーハを処理するために設計された枚葉式ウェーハ・プロセス・チャンバ12の全体積容量は、約30リットル未満であることが好ましく、より好ましくは約20リットル未満であり、最も好ましくは約10リットル未満である。示されるチャンバ12は、容量が約7.5リットルである。しかし、示されるチャンバ12は、仕切板32、38、ウェーハ・

ホルダ20、リング32、および管26から流れるパージ・ガスによって分割されるので、その内部をプロセス・ガスが流れる有効な体積は、全体積のおよそ半分である（示される実施形態では約3.77リットル）。当然ながら、枚葉式ウェーハ・プロセス・チャンバ12の体積はウェーハのサイズに応じて異なっておりよいことが理解され、このチャンバ12はそのウェーハを収容するように設計される。例えば、示されているタイプの枚葉式ウェーハ処理チャンバ12は、300mmウェーハ用の場合、容量が約100リットル未満であることが好ましく、より好ましくは約60リットル未満であり、最も好ましくは約30リットル未満である。ある300mmウェーハ処理チャンバは、全体積が約24リットルであり、有効な処理ガスの容量が約11.83リットルである。

【0045】図2は、好ましい実施形態によるガス・ラインの概略を示す。反応器10には酸化剤（oxidizing agentまたはoxidant）の供給源70が設けられている。酸化剤供給源70は、いくつかの既知の酸化剤のいずれか、特にO<sub>2</sub>、NO、H<sub>2</sub>O、N<sub>2</sub>O、HCOOH、HClO<sub>3</sub>などの揮発性酸化剤を含むことができる。以下に述べる実施例1〜3では、N<sub>2</sub>OまたはNOを使用することが最も好ましい。実施例4は、純粋な酸素ガス（O<sub>2</sub>）ならびにNOを使用し、したがって、プロセス・フロー中の異なる点で2種の酸化剤供給源を使用する。酸化剤は、H<sub>2</sub>やN<sub>2</sub>などの不活性キャリア・ガス流に導入することが好ましい。その他の配置構成では、純粋な反応物の流れを使用することもできる。さらに他の配置構成では、酸素を含有するソース・ガスを遠隔プラズマ発生器に供給して、酸化用の励起した化学種をもたすことができる。

【0046】酸化剤のパーセンテージの下限は、その意図される使用と、酸化することができる時間とに応じて異なるが、0.1%程度に低くすることができる。ここに示す、高品質ゲート誘電体用の酸化物層または酸化窒化物層の形成を含むプロセスの場合、酸化剤供給源70は、酸化剤を少なくとも約1体積%含むべきである。酸化剤供給源70は、少なくとも2%のNOを含むことがより好ましい。酸化剤混合物70は、所与の条件での爆発限界を超えることなくその限界に可能な限り近いことが最も好ましい。したがって、好ましい反応器条件での酸化剤供給源は、希ガスを含む混合物中に約6%未満のNOを含むことが好ましく、特に約1%〜5%の間でNOを含むことが好ましい。あるいは、最大100%純粋な酸化剤をキャリア・ガスで希釈することができ、または、その他の安全なフィーチャと共に使用して、還元剤との爆発性の相互作用の危険性を最小限に抑えることができる。

【0047】やはり図2に示すように、反応器10は、水素ガス（H<sub>2</sub>）の供給源72をさらに含む。当技術分

野で知られるように、水素はその沸点が低く、非常に高い純度で供給することができるので有用なキャリア・ガスでありかつパージ・ガスであり、ケイ素の付着に適合する。以下の実施例2では、 $H_2$ は高温水素ベークでも使用され、それによって層形成の前に自然酸化膜を昇華する。また $H_2$ は励起種発生器60内を流れて、同様の表面を調製するためにHラジカルを発生させることもできる。

【0048】好ましい反応器10は、窒素ガス( $N_2$ )の供給源73も含む。当技術分野で知られるように、 $N_2$ は半導体製作において、キャリア・ガスまたはパージ・ガスとして $H_2$ の代わりにしばしば使用される。窒素ガスは、比較的の不活性であり、多くの集積された材料およびプロセス・フローに影響を与えない。その他の可能なキャリア・ガスには、ヘリウム( $He$ )やアルゴン( $Ar$ )などの希ガスが含まれる。

【0049】液体反応物供給源74も示す。液体供給源74は、例えばバンプラー内に液体ジクロロシラン( $DCS$ )、トリクロロシラン( $TCS$ )、有機金属供給源を含むことができ、かつ気相反応物に気泡を発生させ、バンプラーから反応チャンバ12まで運ぶためのガス・ラインを含むことができる。以下の実施例4では、バンプラーは、金属供給源として液体Ta( $OC_2H_5$ )<sub>5</sub>を保持し、一方ガス・ラインは、液体金属供給源を通して $H_2$ を泡立たせ、有機金属前駆物質を気状の形で反応チャンバ12に輸送する役割をする。

【0050】反応器10は、ドーパント供給源(例えばここに示すホスフィン76、アルシン78、ジボラン80)などのその他のソース・ガスと、反応器の壁およびその多の内部構成要素(例えばHCl供給源82や励起種発生器60により供給される $NF_3/C_{12}$ (図示せず))を清浄にするためのエッチング剤も含むことが望ましい。図示しないが、ドーピングまたはSiGe膜の形成のために、ゲルマニウムの供給源(例えばゲルマンまたは $GeH_4$ )を提供することもできる。

【0051】さらに示すソース・ガスにはアンモニア( $NH_3$ )供給源84が含まれ、これは、以下に述べる実施例1~4から明らかなように、CVDおよび窒化アニールステップで有用な揮発性窒素供給源としての役割をする。シラン供給源86も提供される。当技術分野で知られるように、モノシラン( $SiH_4$ )、DCS、およびTCSを含むシランは、窒化ケイ素、金属ケイ化物、外因性または内因性ケイ素(付着パラメータに応じて多結晶質、非晶質、またはエピタキシャル)を付着させるようなCVDの適用分野では、一般的な揮発性ケイ素供給源である。モノシランは、敏感なゲート誘電体構造に塩素が組み込まれないようにするのに特に好ましい。

【0052】ガス供給源のそれぞれは、ガス・ラインと、それに付随して設けられている安全弁および制御

弁、ならびに質量流量制御器(「MFC」)を介して入口54(図1)に接続することができるが、これらはガス・パネルで協働するものである。プロセス・ガスは、中央制御器にプログラムされた方向に従って入口54

(図1)に伝わり、注入器を通してプロセス・チャンバ12に分配される。プロセス・チャンバ12を通過した後、未反応のプロセス・ガスおよび気状の反応副生成物をスクラバ88に排出して環境上危険な煙霧を凝縮し、その後、大気中に排出する。

【0053】上記論じた従来のガス供給源および液体バンプラーに加え、好ましい反応器10は、反応チャンバ12から離して位置決めされた、またはそのチャンバの上流に位置決めされた、励起種供給源60を含む。示される供給源60は、マイクロ波エネルギーとアプリケーション内を流れるガスを結合させ、この場合ガスは反応物供給源63からの反応体前駆物質を含んでいる。アプリケーション内でプラズマに点火し、励起した化学種がチャンバ12に向かって運ばれる。供給源60で発生した励起種のうち、過度に反応性の高いイオン種が十分に再結合し、その後、チャンバ12に入ることが好ましい。一方、H、N、Oなどのラジカルは存在し続けてチャンバ12に入り、適宜反応する。以下の一般的なプロセスの考察から、また実施例5および6の例示的なラジカル増速プロセスから明らかなように、遠隔プラズマ発生装置による励起種は、層の品質をより高くするとともにウェーハのスループットもより高くするのに役立つ。

【0054】(インシチュ処理)図3は、本発明による一般的なプロセス順序を示す。示すように、半導体構造を含む単一の基板を清浄にして(100)、汚染物質および自然に生じた酸化膜または自然酸化膜を除去する。半導体構造は、とりわけエピタキシャル・ケイ素層またはモノリシック・ケイ素層の上面を含むことができる。従来、ゲート酸化物を成長させる前のウェーハの清浄は、ウェーハをプロセス・チャンバ内に装入する前に行われ、以下に述べる実施例1~4および6は、そのような従来のex situ清浄を取り入れている。例えばウェーハは、SC1/HFウェット・エッチング・バッチ内で清浄にすることができる。あるいはHFと酢酸を一緒にした蒸気での清浄化は、クラスタ・ツール内の近接しているモジュールで行うことができ、それによって移送時間が短縮され、かつ再度汚染されまたは再度酸化される機会が減少する。いくつかの適用例では、SC1ステップによって残された清浄な酸化物は除去されず、代わりに初期酸化物層として使用される。

【0055】しかし本発明の一態様によれば、ウェーハの予備清浄は、誘電体を成長させる(110)前に、インシチュ状態で部分的にまたは全体的に行うことができる。以下の実施例2で述べるように、自然酸化膜を昇華させるため、水素ベーク・ステップをチャンバ12内で行うことができる。このステップで少量のHCl蒸気を

添加して、水素ベーク中に金属汚染物質などを清浄にするのを助けることができる。別の配置構成で、プラズマ生成物は、水素ガスの代わりにHラジカルを使用するなどしてインシチュ清浄化を助け、またはインシチュ清浄化を行うことができる。実施例5および図10は、遠隔プラズマ供給源60（図2）で発生したラジカルの助けによるインシチュ清浄化を示す。活性化した、または励起した化学種の使用により、適切な清浄化を行うためのプロセス温度のウィンドウを広くできることが有利である。

【0056】イクスシチュ（ex situ）清浄化の後、またはインシチュ清浄化の前に、ウェーハまたはその他の基板をプロセス・チャンバ内に装入する。清浄化の後、基板上に界面誘電体を成長させる（110）。誘電体の成長は、熱酸化や窒化などで、清浄にされた半導体基板を反応する化学種にさらすことによって行うことができる。界面誘電体層は基板から成長させるので半導体基板と共存でき、界面電荷捕獲部位が生じるのを妨げる役割をする。このため、この誘電体層は非常に薄くすることができ（例えば1層または2層のモノレイヤ）、したがって一般には化学量論的ではない。

【0057】以下の実施例1～4の実施形態で、界面誘電体は、清浄な基板の熱酸化によって成長した酸化物を含み、酸窒化物界面誘電体を形成するために、窒素の取込み（例えばNOやN<sub>2</sub>Oでの酸化によって）も含むことが最も好ましい。実施例5および6は、酸化物、窒化物、または酸窒化物を成長させるために、窒素および／または酸素ラジカルを供給することが有利である。したがって第1の誘電体層は、SiO<sub>x</sub>、SiN<sub>y</sub>、またはSiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>を含むことが好ましい。界面誘電体は、初期酸化の後には窒化を行い、またはその逆を行うなど、逐次的なプロセスによって形成することもできる。

【0058】誘電体を成長させた（110）後、プロセス・チャンバからウェーハを取り出さずに、好ましくはCVDによって第2の誘電体層の付着を行う（120）。誘電体の成長ステップおよび付着ステップは、実質的に等温および／または等圧条件下で行うことが最も好ましい。温度に関し、これらのプロセスは、互いに対して約100℃以内で行うことが好ましく、より好ましくは約±50℃以内であり、最も好ましくは約±10℃以内である。圧力に関し、これらのプロセスは、互いに対して約200 Torr以内で行うことが好ましく、より好ましくは約±50 Torr以内であり、最も好ましくは約±20 Torr以内である。示される実施形態では、例えば、第1の温度で酸窒化ケイ素を成長させた後、±1℃以内および±1 Torr以内で窒化ケイ素を付着させる。上述の温度は、実際の温度ではなく設定値としての温度を指し、わずかに変動してもよいことが理解される。しかし、示される反応器10は優れた温度制御を示し、したがって設定値と実際の温度の間の変動は

最小限に抑えられる。同様に圧力の差は目標とする差であり、これは、偶発的な変動を考慮していないものである。

【0059】示される実施例1～3では、誘電体の成長ステップおよび付着ステップは、共にインシチュ状態で約700℃～850℃の間の温度で行うことが好ましく、より好ましくは約760℃～800℃、最も好ましくは約780℃である。プロセス中の圧力は、約1 Torr～80 Torrの間に維持することが好ましく、より好ましくは約50 Torrである。実施例4で、温度は、界面誘電体の成長中の約780℃から、誘電率の高い誘電体の付着中の約450℃に低下する。実施例5では、酸素ラジカルおよび窒素ラジカルによって、約680℃で界面誘電体を成長させ、その後、約650℃で窒化ケイ素を付着させることが可能になる。実施例6では、誘電体形成（界面誘電体の形成、および別の誘電体の付着）および電極形成（ケイ素の付着）の全体を通じた温度は、約600℃～800℃の間に維持することが好ましく、より好ましくは約650℃～700℃の間であり、最も好ましくは約680℃である。

【0060】第2の誘電体層は、誘電率が酸化ケイ素よりも高いことが望ましい。以下の実施例1～3で、第2の層は、窒素ソース・ガスとケイ素ソース・ガス、好ましくはアンモニアとシランのCVD反応によって形成された、理論量またはほぼ理論量の窒化ケイ素層（Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>）を含む。したがって第2の層は、バリア特性、およびホット・キャリア効果に対する抵抗性に寄与し、それと同時に誘電率が高いのでゲート誘電体の全体的なスケールアップが可能になる。実施例4は、付着された誘電体層が酸化タンタル（Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>）を含む誘電体スタックを提供し、その誘電率は20～40にわたるものである。したがってこの層は、良好な界面特性を有するキャパシタ誘電体を完成させ、キャパシタ構造の単位面積当たりのキャパシタンスを高くする。

【0061】誘電体を付着させた（120）後、第2の誘電体層または付着させた誘電体層を任意選択でアニールして（125）、この層の品質を高める。実施例2のプロセス・フローは高温アンモニア（NH<sub>3</sub>）アニールを含み、これは、過剰などのケイ素も反応させてより理論量に近いSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>層を生成することによって、付着した窒化ケイ素層の密度を高める役割をする。その他の配置構成では、アニール中（125）に酸化剤（例えばN<sub>2</sub>O、NO、O<sub>2</sub>、Oラジカル）が供給される。さらに他の配置構成で、アニール（125）は、窒化剤（例えばNH<sub>3</sub>、N<sub>2</sub>、Nラジカル）にさらした後に酸化剤にさらすことを含む。実施例4では、高誘電率のTa<sub>2</sub>O<sub>5</sub>層が任意選択で高温酸素アニールにかけられ、層を結晶化し、通常なら本質的に金属性の漏れ経路を残すことになるなどの酸素空格子点も埋める。

【0062】滞留時間が短く層流設計の、ここに示す反

応器10(図1および2)は、捕獲された反応物の危険性を最小限に抑え、ステップ間のパージを速くするのを助ける。したがってこの反応器の設計によれば、一連の反応物どうしの爆発的な反応またはそうではない望ましくない反応の危険性を最小限に抑えながら、水素、アンモニア、または酸素のアニール・ステップをインシチュ状態で行うことが可能になる。あるいはウェーハは、プロセス・チャンバ12に隣接するハンドリング・チャンバに一時的に取り出し、その一方で、プロセス・チャンバの壁に付いたCVDプロセスからの残渣を清浄にすることができ、したがって残渣の酸化が避けられる。

【0063】図3に示すように、誘電体を付着させた後、電極を形成する(130)。実施例1〜3で、電極はトランジスタ・ゲート電極を含み(図4A参照)、一方実施例4は、誘電体スタック上のキャパシタ参照電極を使用する(図5A参照)。示される反応器は、実施例5で示されるように、インシチュ状態で電極を形成できる(130)ことも有利である。したがって以下の例示的なプロセスから理解されるように、誘電体スタックをインシチュ状態で形成できるだけでなく、好ましい反応器および方法によって図3に示す全てのステップのインシチュ処理が可能になる。

【0064】したがって図3に示すように、界面誘電体の成長(110)および第2の誘電体の付着(120)は、実施例1〜6および図6〜11に示される例のそれぞれにおいて、インシチュ状態で行われる。しかし任意選択で、ウェーハの清浄化(100)、アニール(125)、および電極形成(130)のいずれか、または全てをインシチュ状態で、すなわちステップ間でプロセス・チャンバからウェーハを取り出すことなく行うこともできる。

【0065】本明細書に記述するインシチュ処理を行うに際し、処理ステップ間でチャンバを清浄にする必要はない。実際、例示的なプロセスの多くの場合、チャンバは、数枚のウェーハを処理した後に清浄にする必要があるだけである。例えばチャンバの清浄化、または「チャンバ・エッチング」のサイクルは、実施例1によれば約25枚のウェーハを処理した後に行えばよい。実施例3のように、電極の付着がプロセス・フローの中に含まれる場合、チャンバの清浄化は、約10枚程度のウェーハを処理した後に行うことができる。したがって、ウェーハのスループットもさらに改善することができる。

【0066】さらに、等温処理の利点をチャンバの清浄化に利用することもできる。チャンバ12(図1)およびその他の内部構成要素がケイ素の付着物を含む場合、HClを、好ましくは約500℃から800℃の間の温度で、より好ましくは前のウェーハのインシチュ処理中のプロセス温度とほぼ同じ温度で、ウェーハとウェーハの間でチャンバに供給することができる。このような等温処理ステップおよびチャンバ清浄ステップにより、別

々の温度ランプの時間が節約される。さらにこのステップは、反応器10の構成要素、および最終的には付着した層に対する熱応力を低減させるのを助けるが、このようにしないと剥がれ落ちてチャンバおよびウェーハに対する粒子や汚染物質の源を生み出す可能性がある。

【0067】ケイ素、窒化ケイ素、酸化ケイ素、および/または二酸化ケイ素で形成された付着層を除去するために、化学種 $\text{NF}_3$ および $\text{Cl}_2$ を組み合わせるプロセスを、20℃から800℃、好ましくは500℃〜800℃の範囲の温度で、かつ遠隔プラズマ発生器の使用範囲に影響を与えない圧力(このプロセスでは一般に0.5〜5 Torr)で行うことができる。 $\text{NF}_3$ および $\text{Cl}_2$ は、遠隔プラズマ発生器60(図2)内を流れるときに、約850Wのマイクロ波エネルギーを加えることによって分離する。典型的には200 sccmの $\text{NF}_3$ 、400 sccmの $\text{Cl}_2$ 、および4〜10 slmの $\text{N}_2$ が遠隔プラズマ発生器60内を流れる。 $\text{N}_2$ の流れはエッチング速度を速めるのを助け、全体的なガスの速度が速くなる。二酸化ケイ素に対する窒化ケイ素のエッチングの選択性を最終的に無限に高めるため、すなわち二酸化ケイ素がエッチング剤と接触しないようにするため、 $\text{NF}_3$ ： $\text{Cl}_2$ の流れの比および温度を調整することができる。なおいっそうの詳細が、スト(Suto)他の「Highly selective etching of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  to  $\text{SiO}_2$  employing fluorine and chlorine atoms generated by microwave discharge」、J. ELECTROCHEMICAL SOCIETY, Vol. 136, No 7, 1989年7月, p. 2032〜2034と、スタッフア(Staffa)他の「Selective remote plasma etching of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  over  $\text{SiO}_2$  at elevated temperature」、ELECTROCHEMICAL SOCIETY PROCEEDINGS, Vol. 95-5, p. 283〜289に提供されており、その開示を参照により本明細書に組み込む。典型的には約600℃〜800℃の温度範囲でケイ素および $\text{Si}_3\text{N}_4$ のエッチング速度を速くすることができる(例えば1分当たり100nm〜1,000nm)。

【0068】(例示的なプロセス) 例示的なプロセスに関する以下の考察全体にわたり、目標温度(範囲ではない)が示された場合は約±20℃の範囲を含むことを意味する。同様に、目標圧力が示された場合は、約±30 Torrの範囲を含むと読むべきである。

【0069】(ゲート誘電体スタック) 実施例1〜3および5〜6は、トランジスタ・ゲート誘電体の適用例に特に適する誘電体スタックを構成するプロセスについて述べる。

【0070】図4Aおよび図4Bは、そのような誘電体

スタックを組み込んだトランジスタ・ゲートを示す。具体的には、半導体基板200は、その上にトランジスタ・ゲート・スタック210が形成されている状態を示す。示される実施形態では、基板200は単結晶シリコン・ウェーハの上部で構成されるが、当業者なら、この基板をその他の半導体材料で構成することも可能であることを理解するであろう。

【0071】ゲート・スタック210は多結晶シリコン電極層220を含み、これは側壁スペーサ230およびキャップ層240を備えて従来の手法で電極220を保護し、かつ分離する。また、多結晶シリコン220上には、典型的には金属を含む、より導電性の高いストラップ層250が示されている。ストラップ250は、ウェーハ全体のトランジスタ・ゲート間を信号が速く伝搬するのを容易にし、ゲートを論理回路に接続する。

【0072】以下に述べる例示的なプロセスによって形成されたゲート誘電体260は、ゲート電極220を基板200から引き離す。上記背景のセクションで述べたように、ゲート誘電体260は、より高密度でより高速の回路を求める際の重要なフィーチャである。

【0073】図4Bの拡大図から最も良くわかるように、好ましいゲート誘電体260は、誘電体スタックで構成され、具体的には二重層構造である。シリコン基板200上には界面誘電体層262が直接重ねられ、これは熱酸化および／または窒化によって形成されることが好ましい。界面誘電体層262上には第2の誘電体層264が直接重ねられ、これは化学気相成長によって形成されることが好ましい。

【0074】次に、示されるゲート構造を形成する例示的な方法を詳細に記述する。

【0075】

【実施例】（実施例1）図6を参照すると、第1の例示的なプロセスによれば、ウェーハは、まずSC1浴やHF浴などでex situ状態で清浄にし（400）、それによって清浄なシリコン表面を準備する。当業者に理解されるように、SC1浴は、水酸化アンモニウムおよび過酸化水素の希薄水溶液を含む。あるいは、一般的なウェーハ・ハンドラに接続された多数のプロセス・モジュールを有するクラスター・ツールでは、基板を隣接するモジュール内で、HFおよび酢酸の蒸気で処理することによって清浄にできる。後者のケースでは、ウェーハは、その後ウェーハ・ハンドラ内を通過して図1に示すプロセス・チャンバに移送されるが、このとき基板はクラスター・ツールの外側の「クリーン・ルーム」にさらされず、装入前に酸素またはその他の汚染物質にさらされる機会が減少する。

【0076】次にウェーハを好ましい反応チャンバ12（図1）内に装入し（410）、ゲート弁を閉じる。反応器は、ウェーハを装入するときに（410）約780℃で無負荷運転させることが好ましい。装入後、プロセ

ス・チャンバ内が約50 Torrまで下がるようにポンプで排気しながらウェーハ温度を安定にする。ポンプで排気する間、窒素キャリア・ガス（N<sub>2</sub>）を流す。

【0077】次に、15 s l mのN<sub>2</sub>の流れを維持しながら、純粋なNO酸化剤ガスと想定される約1.5 s l mのNOガスを導入することによって、界面酸化物を成長させる（420）。当業者なら、代替の酸化剤ガス（例えばO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O、N<sub>2</sub>O、HCOOH、HClO<sub>3</sub>、混合物、希釈した酸化剤）を使用する場合には、流量の調整を必要とする可能性があることを理解するであろう。温度および圧力は、約780℃および50 Torrにそれぞれ維持され、N<sub>2</sub>の流れも同様に維持される。約20秒で基板から酸化ケイ素の層が成長して、約0.5 nmの厚さになる。

【0078】酸化物または酸化ケイ素を成長させた（420）後、NOガスの流れを止め、N<sub>2</sub>を連続的に流すことによってチャンバをパージする。一般にパージ・ステップは、チャンバ体積の約2倍よりも多い量のパージ・ガスをプロセス・チャンバ内に流すことを含む。示されるチャンバ12（図1）で、層状に流れるガスの滞留時間を短くすることにより、パージ時間を容易に短くする。どちらの場合でも移行は、ウェーハを取り出すこと、および第2のチャンバにウェーハを移送することに比べて大幅に削減される。

【0079】次に、約1.5 s l mのアンモニア（NH<sub>3</sub>）および15 s c c mのシラン（SiH<sub>4</sub>）を導入する。窒素は同じ流量で流し続け、温度および圧力は、約780℃および50 Torrに維持する。アンモニアおよびシランを約90秒間流し続け、基板表面で反応させて付着させ（430）、厚さ約3 nmの窒化ケイ素の層にする。界面酸化物のないより厚い窒化物層の試験付着物で偏光解析法によって測定されるように、同様のプロセスによって形成された窒化物は、その屈折率が約1.98であり、優れたバリア特性および閾値電圧の消耗に対する抵抗性を示す、密度の高い化学量論的なSi<sub>3</sub>H<sub>4</sub>膜を示している。

【0080】窒化ケイ素のCVD（430）後、ウェーハを取り出し（440）、新しいウェーハを装入する。反応器は、装入／取出し中は約780℃に維持することが有利である。したがって反応器は、このプロセス中約780℃という温度設定値に保たれ、このプロセス中、ならびにウェーハを取り出し（440）かつ新しいウェーハを装入する（400）間も、温度のランプおよび安定化の両方を最小限に抑える。

【0081】ここには示さないが、純粋な酸化ケイ素層を最初に成長させる場合（420）、成長させた酸化ケイ素の表面を任意選択で窒化し、その後、窒化物層を付着させる（430）。例えば、アンモニアまたはNラジカルを他の反応物なしで導入することができる。別の配置構成では、まずこのケイ素表面をNラジカルで窒化

し、その後、その薄い窒化物を通してNO、N<sub>2</sub>O、O<sub>2</sub>、Oラジカルなどで酸化物を成長させる。

【0082】したがって酸化物（または酸窒化物）を成長させ（420）、窒化物を付着させる（430）全体のプロセス時間は、示されるゲート誘電体スタックの場合、約125秒未満である。優れた温度制御およびサセプタを有する好ましい反応器では、ウェーハを装入してから（410）取り出すまで（440）の全体の経過時間が、装入する際の（400）温度の安定化も含めて約220秒未満である。

【0083】（実施例2）図7を参照すると、第2の例示的なプロセスによれば、基板を、SC1浴やHF浴などによってex situ状態で予備洗浄する（500）。しかし、反応チャンバへの導入の際は、チャンバ加熱システムを約900℃で無負荷運転する。ウェーハの装入（510）後、設定値温度を約900℃に上げながら、チャンバ圧力を約50 Torrに設定する。N<sub>2</sub>ガスではなくH<sub>2</sub>ガスを、約15slmの速度でチャンバ内に流す。水素ベーク・ステップ515を約60秒間行う。水素ベークでは、温度の安定性は重要ではなく、したがってこのステップ515は、追加の時間が必要とならないように、安定化と同時に行うことが好ましい。H<sub>2</sub>は、N<sub>2</sub>よりも純度を高くできることが有利である。さらに、この追加のインシチュ予備洗浄ステップ中、高温で基板をH<sub>2</sub>にさらすことによって、どの自然酸化膜にも昇華が生じる。

【0084】本明細書の開示から理解されるように、H<sub>2</sub>ベークは、活性化し、または励起したHラジカルの準備に換えることができる。励起種は、このインシチュ洗浄の熱エネルギーの必要性を低減できることが有利であり、その結果、温度ランプに必要とされる時間および必要とされるエネルギーを減少させることができる。別の観点から見ると、水素ラジカルを使用することによって水素ベークのプロセス・ウィンドウを広げることができる。したがって、多数のステップ全体を通して等温条件に近付けることによって、インシチュ処理を速めることができる。典型的には、ドイツ、ミュンヘンのR3TGmbHからの好ましいTR-850マイクロ波ラジカル発生器など、遠隔プラズマ発生器に関して減圧（例えば2~5 Torr）が使用される。

【0085】水素ベーク515の後、圧力を約50 Torrに維持しながらウェーハを約780℃に冷却するが、これは示される反応器の場合、約60秒が費やされる。次いで洗浄な基板表面に、望ましくは実施例1で述べたものと同じ等温および等圧プロセス・パラメータの下、界面酸窒化物およびその上に重なる窒化ケイ素を含む誘電体スタックを形成する（520、530）。

【0086】誘電体スタックの形成（520、530）後、インシチュアニール535は、窒化ケイ素層の密度を高める働きをする。示される実施形態では、窒化物付

着中と同じ流量で窒素およびアンモニアの流れを維持しながら、シランの流れを止める。チャンバからシランを除いた後、ウェーハ温度を780℃から約900℃に上昇させ（好ましい反応器の場合、約10秒を費やす）、アニール535を約60秒間行うことが好ましい。反応器の無負荷運転を約900℃で続けながらウェーハを取り出すこと（540）が有利であり、したがって、古いウェーハを取り出して新しいウェーハを装入する際、新しいウェーハの温度は素早く安定化する。その他の配置構成では、アニール中（535）、酸化剤（例えばN<sub>2</sub>O、NO、O<sub>2</sub>、Oラジカル）が代わりに供給される。さらに別の配置構成では、アニール535は、窒化剤（例えばNH<sub>3</sub>、N<sub>2</sub>、Nラジカル）にさらしその後酸化剤にさらすことを含む。

【0087】水素プリ・ベーク（515）、誘電体スタック形成（520、530）、およびポスト付着窒素アニール（535）を含む第2の例示的なインシチュプロセスの部分の経過時間は、約214秒未満である。

【0088】（実施例3）図8を参照すると、第3の例示的なプロセスによれば、上述の実施例1または2（実施例1が示される）に従ってゲート・スタックを成長させ（620）、付着させる（630）。しかし、ウェーハを取り出す（640）前に、誘電体スタック上に導電層をインシチュ状態で形成する（637）。示される実施形態では、導電層は、図4Aや図4Bのゲート電極層220など、多結晶シリコンまたはシリコン・ゲルマニウム（ポリSiGe）のゲート電極層を含む。

【0089】780℃で窒化物を付着させた（630）後（またはポスト付着アニール）、N<sub>2</sub>またはH<sub>2</sub>のパージ・ガスを流し続けながら、ウェーハを約680℃に冷却する（635）ことが好ましい。当業者に知られるように、この温度範囲内の冷却は、例えば1、100℃から900℃に冷却する場合に比べて一般に遅い。したがって冷却（635）は、ウェーハを冷たいチャンバ壁の近くに移動させることによって、または低温要素をウェーハ近くに移動することによって、急いで行うことが好ましい。このように迅速なインシチュ冷却（635）の好ましい構造および方法が、1998年9月10日に出版されたMETHOD AND APPARATUS FOR FAST COOL-DOWN OF SEMI CONDUCTOR WAFERSという名称の同時係属の米国出願第09/150,988号に開示されており、その開示を参照により本明細書に組み込む。

【0090】冷却（635）中にN<sub>2</sub>パージを利用するとき、約350sccmのシランを導入しながらN<sub>2</sub>の流れを約15slmに維持する。ジシランの使用によって、付着速度を改善できることが有利である。圧力は、約50 Torrに維持され続け、温度は約680℃に安定に保たれる。約120秒以内で、厚さが約150nmの多結晶シリコン電極層が付着される（637）。この

方法によって形成された多結晶シリコンには、付着（637）の後に適切な導電性にドーピングされるが、インシチュドーピング（付着中の）も企図されることが理解されよう。インシチュドーピングの場合、ホスフィンやアルシン、ジボランなどの一般的なドーピング源をシランの流れに加えることができる。別の配置構成では、 $H_2/SiH_4$ 多結晶シリコン・プロセスを行うために、チャンバをほぼ大気圧に戻すことができる。

【0091】その他の配置構成では、ゲート／誘電体の界面での電気的な仕事関数を低下させるため、多結晶シリコン層にインシチュ状態でゲルマニウムをドーピングする。例えば、約100 sccm〜1,000 sccmのゲルマン（ $H_2$ 中1.5%）の流れをシランの流れに加えることができる。この場合、付着温度は約550℃から650℃の間に維持することが好ましく、より好ましくは約600℃±15℃である。得られるポリSiGe層中のゲルマニウム含有量は、約10%〜60%である。

【0092】（キャパシタ誘電体スタック）図9を参照すると、誘電体スタックを構成するための第4の例示的なプロセスが示されており、これは、集積されたキャパシタに特に適するものである。例示的なキャパシタ構造について考察した後、実施例4について以下に詳細に述べる。

【0093】図5Aおよび図5Bは、このような誘電体スタックを組み込む集積されたキャパシタ300を示す。具体的に、キャパシタ300は、典型的にはトランジスタ活性領域（図示せず）にラッチされる。示されるキャパシタ300は「スタック」状、すなわち基板上に形成されたキャパシタであるので、上部絶縁層305はキャパシタの周りを取り囲み、下部絶縁層315内を延びるコンタクト・プラグ310によって電気的な接続が形成される。プラグ310は、典型的には多結晶シリコン、タングステン、またはその他の同様の金属を含む。その他の配置構成では、メモリ・セル・キャパシタが基板上ではなく基板内の深いトレンチに形成され、そのような設計のため電気的な接続は別の方法で形成されることを、当業者なら理解するであろう。

【0094】キャパシタ300は、コンタクト・プラグ310によってトランジスタ活性領域と電気的に接続している下部または記憶電極330と、上部または基準電極340とを含む。実施例4によれば、下部電極330は、そこから窒化物層または酸化物層、好ましくは絶縁層を成長させることができる材料を含む。

【0095】電極330、340は、キャパシタ誘電体360によって分離している。当技術分野で知られるように、キャパシタ誘電体360はデバイスの記憶容量、または容量に強い影響を与える。容量は、キャパシタ誘電体の有効誘電率 $k$ に比例し、誘電体キャパシタ360の厚さに反比例する。

【0096】図5Bから最も良くわかるように、示されるキャパシタ誘電体360は、誘電体スタック、具体的には二重層構造を含む。第1の誘電体層362は、下部電極330上に直接重なり、これは下に在る電極330から成長させることが好ましい（例えば熱酸化および／または窒化によって）。第2の誘電体層364は、第1の誘電体層362上に直接重なり、これは化学気相成長によって形成することが好ましい。

【0097】当業者なら、前述の記述および以下に述べるプロセスから、下部電極330が、酸化されまたは窒化して界面窒化物、酸化物、または酸窒化物を形成する導電性材料を含むことを容易に理解するであろう。示される実施形態で下部電極は、酸化されて酸化ケイ素を形成し、窒化して窒化ケイ素を形成し、または酸素および窒素の両方にさらして（同時または逐次）酸窒化ケイ素を形成することができる多結晶シリコンを含む。その他の候補に挙げられる材料には、タングステン、チタン、 tantalum など、貴金属ではない金属が含まれる。示されるキャパシタの適用例では、成長させた材料が主に適切な界面バッファを形成する働きをし、それによって後で付着される誘電体の品質が向上し、それ自体を絶縁する必要がないことに留意されたい。成長させた金属酸化物または金属窒化物は、導電性である場合、誘電体の一部ではなく下部電極の一部としての役割をすることができる。

【0098】次に、示されるキャパシタ誘電体スタック360を形成する例示的な方法について、詳細に述べる。

【0099】（実施例4）図9を再び参照すると、メモリ・セル・キャパシタに組み込むための誘電体スタックを形成する、第4の例示的なプロセスが提供されている。実施例1〜3の場合と同様に、ウェーハをex situ状態で予備清浄し、約780℃および50 Torrに設定されて15 s l mの $N_2$ が流れているチャンバ内に装入する。

【0100】しかし前述の実施例とは対照的に、ウェーハは、メモリ・セル・キャパシタ用の下部電極を画定する点まで予め製作した。次いで電極表面を熱により酸化し、好ましくは約1.5 s l mのNOをさらに約20秒間流すことによって酸化する。酸窒化ケイ素を含む薄い（例えば0.5 nm）界面誘電体をこのように成長させる（720）。

【0101】熱酸化（720）の後、基板の温度を780℃から450℃に下げる（725）。以下に参照により組み込む米国出願第09/150,986号の方法および構造は、このようなインシチュ冷却（725）を容易にすることが好ましい。

【0102】その後、酸窒化物層上に、好ましくはCVDによって、酸化ケイ素よりも誘電率が高い材料をインシチュ状態で付着させる（730）。例えば窒化ケイ素

は、本明細書で述べる方法によって付着させることができる。しかし例示的なプロセスでは、酸化環境で有機金属前駆物質を流すことによって酸化タンタル ( $Ta_2O_5$ ) を形成する。具体的には、望ましくは約  $160^\circ C$  に維持される液体供給源  $Ta(OC_2H_5)_5$  を通して  $1\text{ slm}$  の  $N_2$  ガスを泡立て、それによって蒸発を促す。それと同時に、好ましくは高体積 (例えば  $15\text{ slm}$ ) の  $O_2$  ガス流によって形成された酸化環境をチャンバ内で維持する。酸化タンタル約  $5\sim 10\text{ nm}$  が付着する ( $730$ )。

【0103】付着後、酸化環境がポスト付着硬化アニール中維持されることが好ましい ( $735$ )。ある配置構成では、温度を付着温度から約  $780^\circ C$  に上昇させ、酸素の流れを約  $30$  秒間維持する。別の配置構成では  $O$  ラジカルが供給されて、より低い温度での酸化アニールができるようにする ( $735$ )。前に述べたように、酸化アニール ( $735$ ) によって、誘電率の高い層の密度が高められる。

【0104】基板は、ウェーハを取り出し ( $740$ ) て新しいウェーハを装入する際に新しいウェーハの温度が素早く安定化するように、反応器の無負荷運転を約  $780^\circ C$  で続けながら取り出すこと ( $740$ ) が有利である。

【0105】第4の例示的なプロセスの場合、装入 ( $710$ ) から取出し ( $740$ ) までの間の全体の経過時間は、ポスト付着アニールも含めて約  $400$  秒未満である。

【0106】(遠隔プラズマ増速逐次処理) 以下の実施例5および6は、図2に関連して上記述べた、遠隔プラズマ供給源60の使用により容易になったインシチュ処理を示す。前の実施形態から明らかなように、インシチュ処理は、等温逐次プロセスを実行することによって容易になり、かつより素早く行なわれる。このように、温度ランプ時間は最小限に抑えられ、または全くなくなる。さらに、基板から、またはチャンバ自体の壁から被覆が剥がれ落ちる原因となる可能性のある熱応力を最小限に抑えることによって、プロセスの純度が高められる。インシチュプロセスの全体を通して圧力を維持することができる配置構成では、チャンバの再充填または排気にかかる時間が最小限に抑えられ、また、剥離およびその他の微粒子の発生も引き起こす可能性がある圧力の変動を最小限に抑えることによって、プロセス純度が高められる。

【0107】本発明の一態様によれば、等温および等圧処理は、励起した化学種のエネルギーを処理反応に加えることによってさらに容易になり、それによってプロセス・ウィンドウが広がる。このため、使用するプラズマ・エネルギーの相対的な量に応じてより広い範囲の温度および圧力条件を利用することができる。

【0108】プラズマ増速は、CVDおよび化学エッチ

ング・プロセスを行うための反応温度を下げるのが可能であることが周知である。従来この知識は、処理温度を下げて熱履歴を保つためにのみ使用されてきた。しかし本発明の実施形態は、励起した化学種をプロセス・チャンバに送出する遠隔プラズマの追加のパラメータによって可能にされた融通性を利用する。例えば、励起した化学種による第1のプロセスへのエネルギーの入力は、プロセス温度を第2のプロセス温度に一致させるためにその温度を下げるように調整することができ、それによって等温逐次処理が可能になる。したがって、温度ランプ時間を短縮することによって全体的な時間の節約を実現することができる。同様に、等圧プロセスを実行するとき、ステップ間での排気または再充填の時間がなくなる。

【0109】プロセス・ウィンドウを広げてインシチュ処理を容易にする他、遠隔プラズマの準備は、ゲート誘電体層に対して独立の利点を含む。活性化したラジカル種を供給することによって、望ましくない反応副生成物を減少させることが可能になる。

【0110】例えば窒化ケイ素のCVDは、従来、比較的高い温度での、ジクロロシラン ( $DCS$ ) などの揮発性ケイ素供給源とアンモニア ( $NH_3$ ) などの揮発性窒素供給源との反応を伴う。残念ながら、誘電体層に取り込まれた塩素および水素は、特に最近の高密度集積回路設計を敏感なゲート誘電体に利用した場合、電気特性に悪影響を及ぼす可能性がある。

【0111】しかし実施例5で述べるように、遠隔プラズマを使用することによって、付着速度または等方性に悪影響を及ぼすことなくプロセスから塩素をなくすることが容易になる。 $N$  ラジカルを供給することによって、付着、およびケイ素ソース・ガスとの反応に必要なとされる熱エネルギーが低下し、したがって  $SiH_4$  は、追加の揮発性  $DCS$  ではなくケイ素供給源として使用することができるようになる。そのうえ、 $NH_3$  の代わりに励起した窒素種を使用することによって、水素含有量を大幅に低減させることができる。したがって、従来のCVD反応物 ( $SiCl_2H_2 + NH_3$ ) は、塩素を含まず水素含有量の少ない反応物 ( $SiH_4 + N$ ) に置き換えられる。当業者なら理解するように、水素含有量がなくなると、問題となっている誘電体内の漏れ電流を減少させることができる。

【0112】さらに、広く様々なプロセスをインシチュ状態で実行することができる。実施例5は、順次行われるそのような4つのプロセス (装入/取出しは除く) を列挙し、そのうちの3プロセスは、励起種増速用に選択される。実施例6は、順次行われるそのような3つのプロセス (装入/取出しは除く) を列挙し、そのうちの2プロセスが励起種増速用に選択される。当業者なら、ラジカルによって容易にされまたは行なわれる別のプロセスであって、同じプロセス・チャンバ内で安全にかつ効

率的に実行することができる別のプロセスを容易に理解するであろう。さらに、実施例5および6からより良く理解されるように、等温処理は、最も狭いプロセス・ウィンドウを有するプロセスに関するパラメータを選択することによって、またこれらのパラメータに一致する励起種でその前にプロセスを行いまたはその後にプロセスを行うことによって、容易にすることができる。

【0113】（実施例5）次に図10を参照すると、第4の例示的なプロセスは、ウェーハの清浄化、ゲート誘電体スタックの形成、およびゲート電極の付着を示し、これらの全ては好ましい枚葉式ウェーハ処理チャンバ12（図1）からウェーハを取り出すことなく順次実行され、すなわちインシチュ状態で行われる。

【0114】プロセス技術者は、厳しいパラメータ要件を有するこの一連のプロセスを選択することが好ましい。例えばゲート電極用の多結晶シリコンは、非晶質構造および粒度の大きい構造を回避するために、かつ商用として許容されるスループットを得るために、約600℃～800℃の温度範囲で付着させるべきである。したがって、所望の多結晶シリコン付着条件を目標として設定し、インシチュ状態で行われることになる残りの1つまたは複数のプロセスおよび好ましくはその全てのプロセスを、同様のまたは同一の温度および圧力下で行う。示されるプロセスで、多結晶シリコンの付着は、より好ましくは約650℃～700℃の間で、最も好ましくは約680℃で、好ましくは約1 Torr～80 Torrの間の圧力で、より好ましくは50 Torrの圧力で行う。したがって残りのプロセスは、多結晶シリコン付着パラメータの約±100℃以内で付着させるために選択することが好ましい。様々なプロセスに関するパラメータは、約±50℃以内に保つことがより好ましく、最も好ましくは約±10℃以内である。設定値温度は±1℃以内に保つことが理想的であり、したがって、インシチュステップ間での温度ランプを必要としない。

【0115】初めに、処理されるウェーハをプロセス・チャンバ内に装入する（810）。反応器は約680℃で無負荷運転し、したがってチャンバが約50 Torrに排気されるまで、ランプとサセプタの両方がウェーハに熱エネルギーを伝達することが望ましい。

【0116】装入（810）の後、好ましくは励起した化学種を導入することによって、インシチュウェーハ清浄化（815）を行う。示される実施形態では、水素および/またはフッ素のラジカルが、誘電体を成長させる前に行われるウェーハの清浄化を助ける。当業者に理解されるように、任意の適切なフッ素ソース・ガスを遠隔プラズマ発生器60（図2）に供給し、そこでイオン化エネルギーを受けることができる。例えば、 $\text{NF}_3$ 、 $\text{HF}$ 、 $\text{F}_2$ 、 $\text{ClF}_3$ などはこの発生器内で容易に分解してフッ素ラジカルを供給する。しかし、適切な条件下では、加熱されたサセプタなど、チャンバそのものの内部で

フッ素ソース・ガス（例えば $\text{NF}_3$ ）に供給される熱エネルギーによって、十分なFラジカルを発生させることができることが見出されている。励起したフッ素種は、ウェーハ表面から自然酸化膜を効果的にエッチングし（例えば約10 Å～15 Å）、それと同時に炭素や金属などの汚染物質を清浄化する。さらに、フッ素ラジカル（プラズマ・エネルギーによって発生したものであろうと熱分解したものであろうと）を使用して、チャンバ壁の被覆のエッチングを誘発することもできる。

【0117】自然酸化膜の昇華による清浄化を向上させるため、Hラジカルを供給することがより好ましい。Hラジカルで清浄にする間、遠隔プラズマ生成物とは別に $\text{H}_2$ ソース・ガスを供給することができ、励起した水素種と水素ガスとの相対的な量は、清浄化条件に合うように選択することができる。しかし、化合物ガスに対する励起した水素種の相対的な量は、遠隔プラズマ発生器60（図2）内を通る水素ソース・ガスの流量およびイオン化エネルギーを調整することによって合わせることが最も好ましい。

【0118】励起した化学種で清浄にする間（815）、不活性ガスまたはキャリア・ガスを流すことが好ましい。例えば $\text{N}_2$ を約15 s l mで流すことができる。ラジカル支援による清浄化（815）は約30秒間行うことが好ましい。

【0119】プラズマ清浄ステップの後、界面誘電体の成長（820）が続く。その他の配置構成で、この成長ステップは、前に述べた実施形態と同様に、 $\text{NO}$ ガスによる約780℃での熱酸化を含むことができる。しかし示される実施形態では、OラジカルまたはNラジカルを導入し、あるいはOラジカルの上にNラジカルを導入することによってプロセス・ウィンドウが広がり、それによってパラメータが、先行するインシチュステップおよび後続のインシチュステップにより近付くようになる。

【0120】具体的には、誘電体成長（820）は清浄用プラズマの流れを遮断することによって実現されるがこれは、多量の $\text{H}_2$ または $\text{N}_2$ の流れによって素早くパージされる（後続の酸化ステップのため $\text{N}_2$ が好ましい）。 $\text{O}_2$ ガスは、遠隔プラズマ発生器60（図2）内でイオン化され、励起した酸素種の選択的再結合によって、主にOラジカルがウェーハに導入される。ウェーハは、約750℃よりも低く維持することが好ましく、約650℃～700℃の間がより好ましい。誘電体の成長（820）は約680℃で行うことが最も好ましく、したがって、清浄化（815）ステップと成長（820）ステップの間での温度ランプを必要としない。同様に、チャンバは約50 Torrに維持することが好ましく、したがって清浄化（815）ステップと成長（820）ステップとの間で再充填または排気を行う必要がない。あるいは、同じ温度および圧力で $\text{N}_2$ ガスを活性化して

ウェーハに導入し、または、OおよびNの励起種によって酸化ケイ素を成長させることができる。どの場合でも、温度および圧力は、先行プロセスおよび後続プロセスの温度および圧力に近い状態に維持され、好ましくはそれと同じに維持される。

【0121】同様に、後続の誘電体付着（830）はプラズマ・エネルギーによって補助され、それによってほぼ等温の逐次処理が可能になる。示される実施形態では、成長した誘電体上に窒化ケイ素を付着させる（830）。先に行った成長（820）が酸素プラズマを含む場合、酸素の流れを停止させ、Nラジカルの流れを供給しまたは継続させる。プロセスにNラジカルを供給することによってエネルギー入力するので、付着は約650℃～680℃で行うことができる。シラン（SiH<sub>4</sub>）を供給しながらキャリア・ガスの流れを継続させる。例示的な実施形態では、プラズマ発生器内に約1s1m～10s1mのN<sub>2</sub>を流すことによって窒素ラジカルを供給しながらシランを約1sccm～20sccm供給し、これを約500kW～2,000kWのマイクロ波エネルギーにかける。

【0122】その他の配置構成では、例えば所与の付着速度にプロセス条件を合わせるようにするため、Nラジカル供給にNH<sub>3</sub>の流れを加えることができる。したがってプロセス・パラメータは、先行プロセスまたは後続プロセスに一致するように選択することができ、温度ランプ、排気、または再充填のための移行時間が最小限になる。

【0123】付着（830）にアンモニアがさらに供給されようと供給されまいと、アンモニアの一部または全てを励起した窒素種に置き換えることによって、付着した窒化ケイ素中の水素含有量を低減できることが有利である。これによりゲート誘電体の電気特性が改善される。さらに、DCSまたはTCSを使用する付着プロセスとは異なり、プラズマ増速または支援による窒化物付着を用いることによって、スループットを犠牲にすることなく付着した誘電体内に塩素が取り込まれないようにすることが有利である。

【0124】付着させた（830）窒化ケイ素の密度を高めるため、窒化物付着の後に任意選択のプロセス（図示せず）を続けることができる。そのようなアニールは、窒化剤（例えばアンモニア）および／または酸化剤（例えばN<sub>2</sub>O）を含むことができる。前述の開示から理解されるように、このアニールの温度は、アニール環境にNラジカルを注入することによって大幅に下げることができ、示されるプロセス・フローの中では約680℃で行うことが好ましい。

【0125】示される窒化物付着を代替の付着に代えることができることも理解されよう。例えば図5Aおよび図5Bと上記の実施例4に関して開示したように、メモリ・セル・キャパシタ用の誘電体スタックの製作では、

付着した誘電体はTa<sub>2</sub>O<sub>5</sub>を含むことができる。この場合、Oラジカルを供給してプロセス・ウィンドウを広げ、同様に酸化アニール・ステップを補助することができる。あるいは、実施例4に関して開示したようにCVDによって高誘電率材料を付着させることができ、先行および後続のインシチュプロセスのプロセス・ウィンドウを広げてTa<sub>2</sub>O<sub>5</sub>付着に必要とされる厳しいプロセス・パラメータにびたりと適合させる。

【0126】付着（830）の後、示すようにインシチュ状態で電極層を付着させることができる（837）。電極付着（830）は、上記実施例3に関して開示したように、約680℃および50TorrでのCVDを含むことが好ましい。その他の配置構成では、大気条件下で多結晶シリコンを付着させることができる。実施例3に関して述べたように、電極付着はゲルマニウムのドーピングを含むこともできる。先行プロセスは、多結晶シリコンを付着させるための処理条件に一致するように遠隔プラズマによって支援されたので、従来のCVDは、プラズマ増速または支援による手段をとらずに使用される。その他の配置構成では、多結晶シリコンまたはその他の電材料を付着させるためのプロセス・ウィンドウを、励起した化学種を供給することによって広げ、その結果その他のより困難なプロセスのパラメータに一致させることができることが理解される。

【0127】次いでウェーハを取り出し（840）、次のウェーハを装入する。温度ランプおよび圧力変化が最小限に抑えられ、または温度ランプおよび圧力変化がない状態で、清浄化（815）、界面誘電体成長（820）、誘電体付着（830）、および電極付着（837）が全て約400秒未満で行えることが有利である。離れて発生したプラズマ反応物を注入することによってプロセス・ウィンドウを広げると、そのような等温処理および等圧処理が容易になる。製作時間、したがって製作コストは大幅に減少するが、それに伴って反応速度が低下することはない。

【0128】（実施例6）次に図11を参照すると、第6の例示的なプロセスは、ウェーハの清浄化、ゲート誘電体スタックの形成、およびゲート電極の付着を示し、これらは全て、好ましい枚葉式ウェーハ処理チャンバ12（図1）からウェーハを取り出さずに順次行われ、すなわち全てインシチュ状態で行われる。

【0129】プロセス技術者は、厳しいパラメータ要件を有するこの順序のプロセスを選択することが好ましい。示される順序では、CVDによる窒化ケイ素の付着（930）が最も厳しいパラメータ要件を有する。約780℃のウェーハ温度および50Torrでアンモニアおよびシランを流すことが最も好ましい。したがって残りのプロセスは、約±100℃以内および±200Torr以内の窒化ケイ素付着パラメータで付着させるために選択することが好ましい。様々なプロセス用のパラメ

ータは、約±50℃以内および±50 Torr以内に保たれることがより好ましく、約±10℃以内および±20 Torr以内が最も好ましい。設定値温度および目標圧力は±1℃以内および±1 Torr以内に保たれることが理想的であり、したがってインシチュステップ間で温度ランプを必要とせず、かつチャンバを排気または再充填することを必要としない。

【0130】ex situ清浄(900)を行った後、処理されるウェーハをプロセス・チャンバ内に装入する(910)。反応器を約780℃で無負荷運転し、チャンバが約50 Torrに排気されるまで、ランプおよびサセプタが共に熱エネルギーをウェーハに伝達するようにすることが望ましい。

【0131】ウェーハ装入(910)の後に界面誘電体の成長(920)が続く。温度および圧力を約780℃および50 Torrに維持しながら、窒素および/または酸素の励起種をウェーハに導入する。O<sub>2</sub>ガスを遠隔プラズマ発生器60(図2)内でイオン化し、ウェーハに導入する。あるいは同じ温度および圧力でN<sub>2</sub>ガスをイオン化してウェーハに導入することができ、またはOおよびNの励起種で同時にまたは逐次的に酸化ケイ素を成長させることができる。いずれの場合も、温度および圧力は先行プロセスおよび後続プロセスに近い状態で維持され、好ましくはそれらのプロセスと同じ状態で維持される。

【0132】同様に、後続の誘電体付着(930)を約780℃および50 Torrで上記実施例1に関して記述したように行うことができる。

【0133】付着した酸化ケイ素の密度を高めるため、窒化物付着(930)の後に窒素アニール(935)が続く。このアニール用の温度は約780℃で実行することが好ましく、これはアニール環境にNラジカルを注入することによって容易にされることが有利である。付着した誘電体が高誘電率酸化物である(実施例4参照)その他の配置構成では、アニールは、プロセス・ウィンドウを広げるためにOラジカルを注入することによって利益を得ることができる。

【0134】次いでウェーハを取り出し(940)、次のウェーハを装入する。温度ランプが最小限の状態で、または温度ランプがない状態で、界面誘電体成長(920)、誘電体付着(930)、および誘電体アニール(935)を全て約400秒未満で付着させることが有利である。離れて発生した励起種を注入することによってプロセス・ウィンドウが広がると、そのような等温処理が容易になる。製作時間、したがって製作コストは大幅に減少するが、それに伴って反応速度が低下することはない。

【0135】(利点)インシチュ処理は、元来かつそれ自体、2種の誘電体層を形成する間の移行時間を短縮するの

る可能性のある雰囲気中にウェーハをさらすことを最小限に抑えるのに有利である。好ましいシングル・パス形式でこのプロセスを実行すると、水平流処理チャンバによって、チャンバの純度を維持することが可能になり、また、層状ガス流および最小限の反応物滞留時間のために逐次プロセスの反応物間の望ましくない反応が回避される。

【0136】さらに、インシチュ処理のスループットおよび純度は、誘電体成長および後続の誘電体付着をほぼ同じ温度で実行することによって、いくつかの実施形態でさらに改善され、したがってプロセス間の移行時間がさらに短縮する。したがって、第1の誘電体層の成長から第2の誘電体層の付着への移行時間は、約30秒未満に保つことが好ましく、より好ましくは約10秒未満であり、最も好ましくはゼロである。この成長および付着は、迅速に行えることが有利である。示される実施形態では、超薄型ゲート誘電体の場合、界面酸化物の成長と誘電体層の付着にかかる合計時間は約180秒未満であり、より好ましくは約150秒未満であり、最も好ましくは約120秒未満である。

【0137】好ましい等温処理は、多くの態様で有利である。述べたように、ステップ間の温度ランプおよび安定化時間がなくなる。さらに、チャンバおよびウェーハの表面は熱サイクルにかけられる機会が少なくなり、すなわちそのような表面に予め形成されていた層に応力がかけられかつ層が剥がれ、それによってチャンバとその内部で支持されるウェーハを汚染する可能性がある熱サイクルにかけられる機会が少なくなる。このような熱応力は、第1ステップによって形成された残渣が第2ステップの前にチャンバ壁から清浄にされない場合のインシチュプロセスで、特に深刻なものである。

【0138】示される実施形態は、等圧逐次プロセスの使用についても示す。例えば、実施例1~4のそれぞれは多数のインシチュ逐次プロセスを含み、そのそれぞれは約50 Torrで実行される。したがってチャンバ12は、ステップ間でポンプにより注入または排出することを必要としない。等圧プロセスは、真空ポンピングまたは再充填に必要とされる時間を節約するだけでなく、そうすることによって、振動による衝撃を受け、層流ではなくなり、その結果、剥離および微粒子が発生する、という事態も回避する。

【0139】さらに、示される反応器12によれば、実施例5および6で示すように、励起した化学種をプロセスに供給することによってプロセス・ウィンドウを広げることをさらに可能にする。広げられたプロセス・ウィンドウによって、等温および/または等圧条件に近い状態での逐次処理が容易になる。例示的なプロセス・レシピによって示されるように、反応物ラジカルは、多数のステップからなるインシチュプロセス・フローの各ステップで、所望の量で、かつ適切なエネルギーで供給する

ことができる。

【0140】励起した化学種によって支援されるこのような処理は、各ステップごとにプロセス・ウィンドウを広げるものであることが有利である。特に、遠隔プラズマ発生器60（図2）での反応物の解離に供給されるエネルギーは、チャンバ内の反応物を解離するのに必要とされる熱エネルギー入力を効果的に削減することができる。それと共に、プラズマおよび熱供給源（例えば放射加熱ランプ）からのエネルギー入力は、必要とされる反応エネルギーを供給する。この事実を認識すれば、異なるプロセスには異なる固有のエネルギー要件があるにもかかわらず、特定の体積の特定の励起種の供給によるエネルギー入力を、等温および等圧逐次プロセスが可能になるように選択することができる。特に、遠隔プラズマ供給源を使用すると、各プロセスごとのプロセス・ウィンドウを広げることによって行われる等温および等圧処理が容易になる。

【0141】当業者なら、本発明の範囲から逸脱することなく様々な変形および変更を行うことができることが理解されよう。例えば励起種を使用してプロセス・ウィンドウを広げることは、本明細書で述べたゲート誘電体およびキャパシタ誘電体の実施例に加えて様々な集積回路で逐次プロセスの速度を速めるように適合できることが、当業者に容易に理解されよう。同様に、前述の特許請求の範囲に定義されるように、その他の変形および変更が本発明の範囲内に入るように意図される。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】例示的な枚葉式基板反応チャンバの概略断面図である。

【図2】本発明の好ましい実施形態による反応ガスおよびパージ・ガスの供給源を示す、ガスの流れの概略図である。

【図3】好ましい実施形態により基板を処理するためのステップを概略的に示すフロー・チャートである。

【図4A】本発明の好ましい実施形態により構成されるトランジスタ・ゲート・スタックの概略断面図である。

【図4B】本発明の好ましい実施形態により構成されるトランジスタ・ゲート・スタックの概略断面図である。

【図5A】本発明の別の好ましい実施形態により構成される、集積されたキャパシタの、トランジスタ・ゲート

・スタックの概略断面図である。

【図5B】本発明の別の好ましい実施形態により構成される、集積されたキャパシタの、トランジスタ・ゲート・スタックの概略断面図である。

【図6】好ましい実施形態による例示的な方法のステップを示すフロー・チャートである。

【図7】好ましい実施形態による例示的な方法のステップを示すフロー・チャートである。

【図8】好ましい実施形態による例示的な方法のステップを示すフロー・チャートである。

【図9】好ましい実施形態による例示的な方法のステップを示すフロー・チャートである。

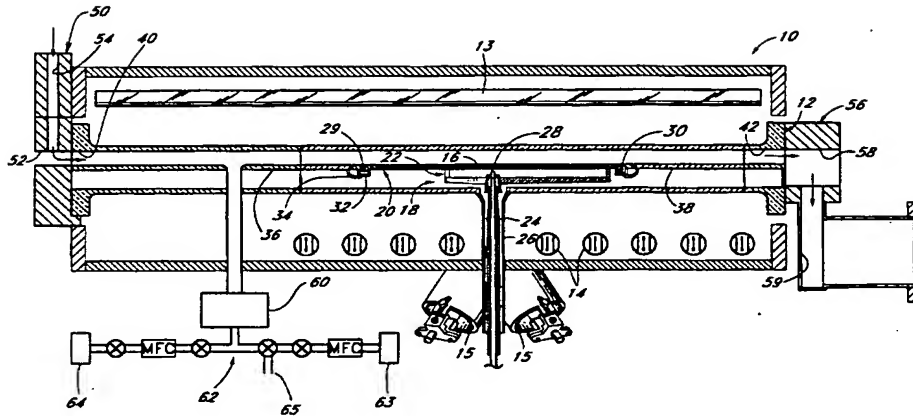
【図10】好ましい実施形態による例示的な方法のステップを示すフロー・チャートである。

【図11】好ましい実施形態による例示的な方法のステップを示すフロー・チャートである。

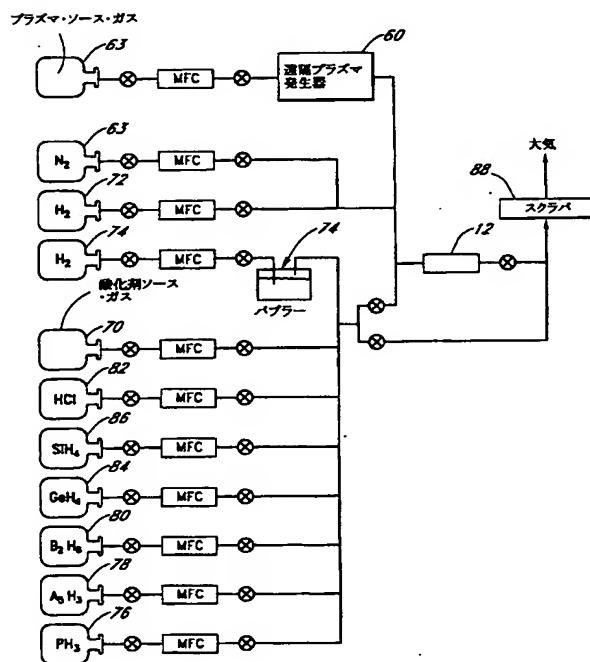
#### 【符号の説明】

- 10 CVD反応器
- 12 チャンバ
- 13 上部加熱要素
- 14 下部加熱要素
- 16 シリコン・ウェーハ
- 18 基板支持構造
- 20 基板ホルダ
- 22 支持スパイダ
- 24 シャフト
- 26 管
- 28 熱電対
- 30 スリップ・リング
- 34 エルボ
- 40 入口
- 42 出口
- 58 排気用開口
- 59 排気用コンジット
- 200 半導体基板
- 210 ゲート・スタック
- 230 側壁スペーサ
- 240 キャップ層
- 300 キャパシタ
- 360 キャパシタ誘電体

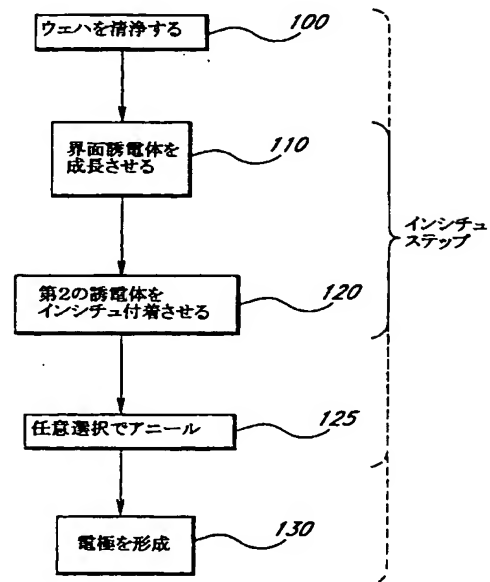
【図1】



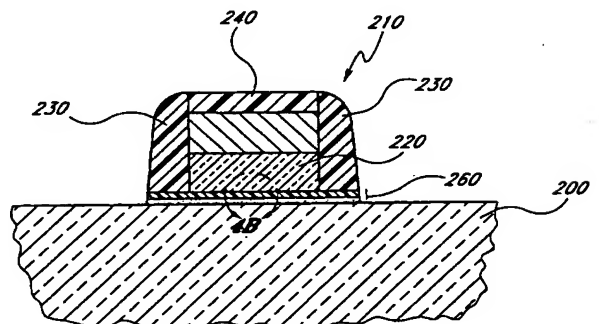
【図2】



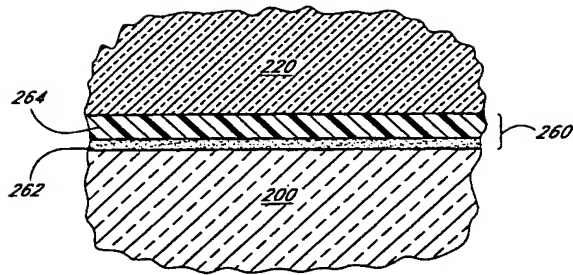
【図3】



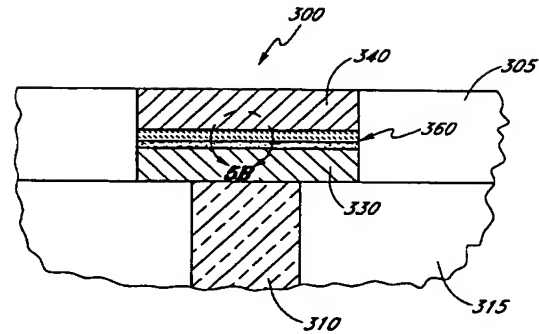
【図4 A】



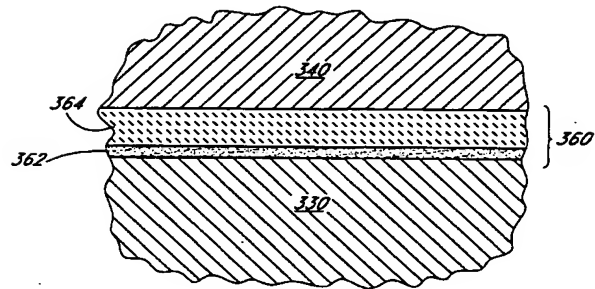
【図4B】



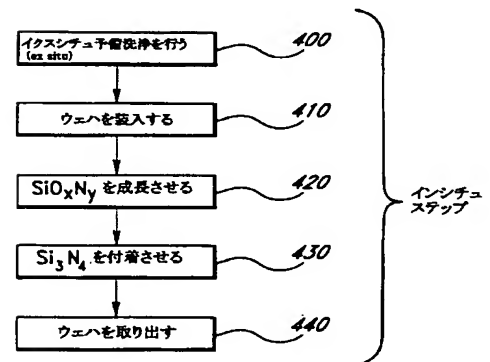
【図5A】



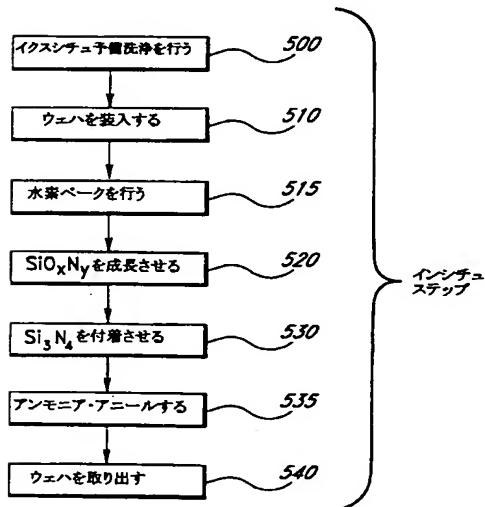
【図5B】



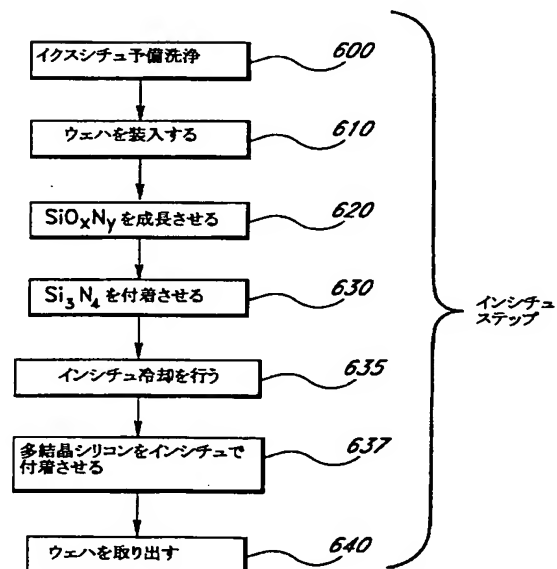
【図6】



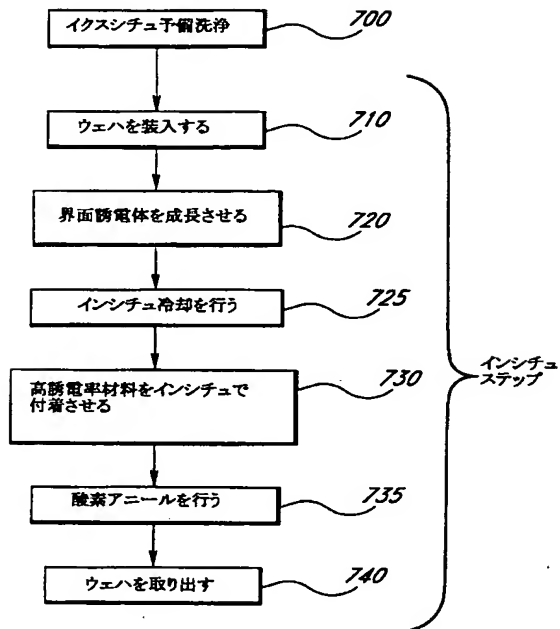
【図7】



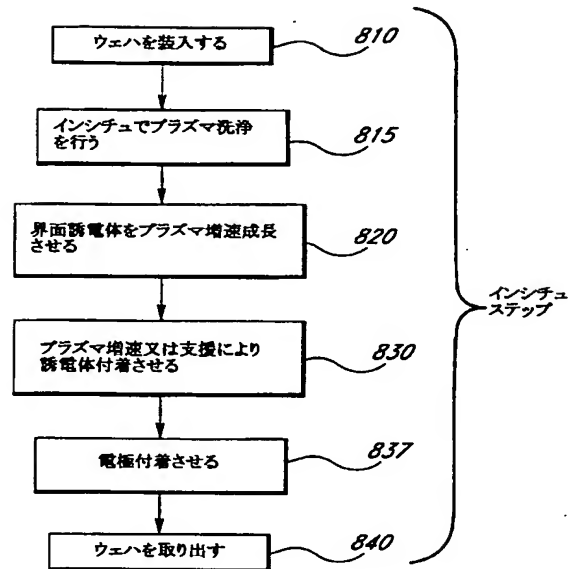
【図8】



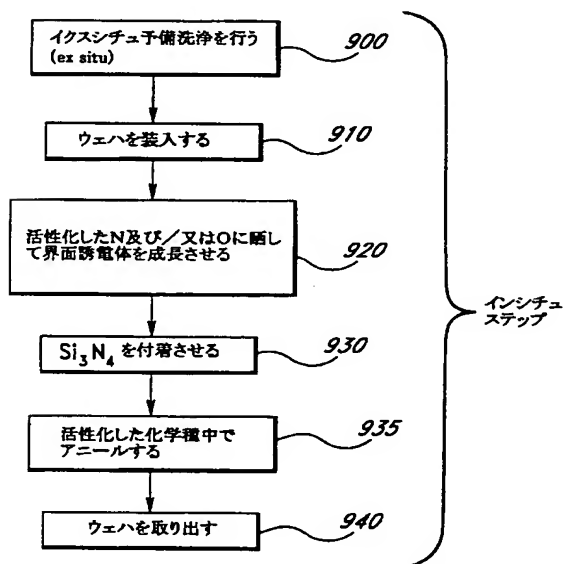
【図9】



【図10】



【図11】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

H01L 29/78

// H01L 27/108

21/8242

識別記号

FI

H01L 29/78

27/10

テーマコード (参考)

301G

651

(72)発明者 クリスタン ジェイ. ウェルクホベン  
アメリカ合衆国 85284-4535 アリゾナ  
テンペ イースト ラ ヴィーヴェ レ  
イン 1514